



# Nanofluidique de solutions polymériques appliquées à la synthèse in situ d'oligosaccharides

David Rolland

## ► To cite this version:

David Rolland. Nanofluidique de solutions polymériques appliquées à la synthèse in situ d'oligosaccharides. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI012 . tel-00721738

**HAL Id: tel-00721738**

**<https://theses.hal.science/tel-00721738>**

Submitted on 30 Jul 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Mécanique des fluides, Energétique et Procédés**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**David ROLLAND**

Thèse dirigée par **Arthur SOUCEMARIANADIN** et  
codirigée par **Cyril DELATTRE**

préparée au sein du **Laboratoire de Fonctionnalisation et de  
Chimie des Microsystèmes (CEA-Leti)**  
dans l'École Doctorale « **Ingénierie – Matériaux Mécanique  
Energétique Environnement Procédés Production** »

# Nanofluidique de solutions polymériques appliquées à la synthèse in situ d'oligosaccharides

Thèse soutenue publiquement le **20 janvier 2012**,  
devant le jury composé de :

**M. Christian LECOT**

Professeur à l'université de Savoie, Président

**M. Oleg MELNYK**

Directeur de recherche à l'institut de biologie de Lille, Rapporteur

**M. Mikhaël BALABANE**

Professeur à l'université Paris 13, Rapporteur

**M. Arthur SOUCEMARIANADIN**

Professeur à l'Université Joseph Fourier, Directeur de thèse

**M. Cyril DELATTRE**

Ingénieur chercheur au CEA-Leti, Encadrant

**Mme Françoise VINET**

Ingénieur chercheur au CEA, membre invitée





## Remerciements

Je tiens avant tout à remercier Jean Charles JOUD, directeur du collège doctoral, pour m'avoir autorisé à m'inscrire et soutenir cette thèse.

Je remercie également les membres du jury : Mikael BALABANE et Oleg MELNYK pour le temps consacré à la lecture de ce mémoire.

Je remercie mon directeur de thèse Arthur SOUCEMARIANADIN pour l'autonomie qu'il m'a laissé avoir pendant ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement Cyril DELATTRE, mon encadrant CEA pour ses nombreux conseils, sa patience et le temps qu'il m'a accordé tout au long de ce travail.

Mes remerciement vont ensuite à Françoise VINET qui m'a accueillie au sein du Laboratoire de Fonctionnalisation et de Chimie des Microsystèmes et m'a permis de travailler dans un environnement pluridisciplinaire.

Je remercie l'équipe travaillant sur les bio-puces (ADN, oligosaccharide) pour leurs conseils et leurs explications dans des domaines qui ne m'étaient pas familiers : Frédérique MITTLER, Véronique MOURIER, Antoine HOANG.

Je remercie également toutes les personnes du CEA Grenoble qui m'ont aidée au quotidien ou à un moment, en particulier Pascal TIQUET pour son aide en caractérisation rhéologique, Samir DERROUGH pour son aide en caractérisation des polymères (DSC, ATG), Alain GLIERE pour sa disponibilité et ses conseils judicieux en simulation numérique.

Je tiens à remercier mes deux prédécesseurs Damien et Julie, pour leurs conseils et leurs aides.

J'adresse également de grands remerciements à toute l'équipe salle blanche avec qui j'ai passé beaucoup de temps pour réaliser mes expériences : Amélie, Gaël, Régis, Caroline, les Guillaume, Dominique, Manu...

Je tiens également à remercier ma famille et ma compagne pour leur soutien.

J'ai sans doute oublié de remercier de nombreuses personnes et je m'en excuse auprès d'elles.

## Résumé

Les biopuces connaissent un grand essor depuis quelques années avec des applications possibles pour l'ADN, les protéines et les oligosaccharides. Une puce à oligosaccharides présente des difficultés par rapport à une puce à ADN notamment par les contraintes en température et il existe moins de travaux dans ce domaine. Ce travail est donc consacré à l'étude d'une puce à oligosaccharide, par synthèse supportée et par masquage avec un film de polymère. Le procédé de fabrications est particulièrement détaillé.

Nous étudions tout d'abord expérimentalement la formation d'un film de polymère obtenu par évaporation d'une goutte de solution polymérique sur une surface structurée chimiquement (zone de mouillabilité différente) en suivant son évolution transitoire. Nous montrons que ce type de surface hétérogène est particulièrement adapté pour la fabrication de biopuces. D'autre part, nous réalisons un modèle numérique de l'évaporation d'une goutte de solution polymérique sur une surface chauffée à partir de la méthode de la lubrification et d'un modèle de « hauteur de résine ». Les résultats expérimentaux et de simulation numérique sont comparés et montrent un bon accord qualitatif sur la forme des films de polymères résultant de l'évaporation.

Dans ce travail, la synthèse supportée de biopuces à oligosaccharide est menée à bien en utilisant des polymères et des surfaces judicieusement choisies. En particulier, la technique de masquage par film de polymère se révèle être très bien adaptée pour protéger les oligomères à la fois à hautes et à très basses températures.

**Mots clés :** *synthèse supportée, polymère, simulation, évaporation, lubrification, film, oligosaccharide, calotte sphérique, « coffee stain »*

---

## Abstract

Biochips are experiencing recently a great success with possible applications for DNA, proteins and oligosaccharides. An oligosaccharide chip presents difficulties compared to a DNA chip because of the many temperature constraints and less work has been performed in this area. This work is devoted to the study of a oligosaccharide chip fabricated par supported synthesis and protected with a polymer film. The manufacturing process is particularly detailed.

We first examine experimentally the formation of a polymer film obtained by evaporation of a drop of polymer solution on a chemically structured surface (zone of different wettability) by following its transient evolution. We show that this type of heterogeneous surface is particularly suitable for manufacturing biochips. On the other hand, we propose a numerical model of the evaporation of a drop of polymer solution on a heated surface using the lubrication method and a "height of resin". The experimental results and numerical simulations are compared and show good qualitative agreement on the shape of the polymer films obtained after evaporation.

In this work, the supported synthesis of oligosaccharide microarrays was carried out using polymers and surfaces which have been carefully chosen in preliminary testing. In particular, the masking technique using polymer film turns out to be highly suitable for protecting oligomers at both high and very low temperatures.

**Keywords :** *supported synthesis, polymers, simulation, evaporation, lubrication, film, oligosaccharide, spherical cap, "coffee stain"*

## Sommaire

Introduction .....	6
Chapitre 1 Problématique générale .....	8
1. Les bio-puces.....	8
1.1 Définition - Historique .....	9
1.1.1 Molécules utilisées .....	10
1.1.2 Techniques de fabrication .....	10
1.1.3 Techniques d'immobilisation des sondes.....	11
1.1.3.1 Immobilisation par adsorption .....	12
1.1.3.2 Immobilisation par greffage covalent .....	12
1.1.4 Utilisation .....	12
1.1.4.1 Détection directe avec marqueur fluorescent .....	13
1.1.4.2 Détection indirecte avec marqueurs .....	13
1.1.4.3 Détection optique par résonance de plasmon de surface.....	14
1.2 Les bio-puces à oligosaccharides .....	14
1.2.1 Les oligosaccharides .....	14
1.2.1.1 Intérêt biologique et médical.....	15
1.2.1.2 Spécificité des oligosaccharides.....	16
1.2.2 Les glycosaminoglycanes (GAGs).....	17
2. Fabrication par synthèse supportée .....	18
2.1 Puces à ADN .....	18
2.1.1 Masquage par photolithographie .....	18
2.1.2 Masquage par un film de polymère .....	18
2.1.3 Bilan .....	19
2.2 Puces à oligosaccharides .....	20
3. Formation de films de polymères et comportement thermomécanique .....	21
3.1 Formation de gouttes localisées .....	21
3.1.1 Méthode sans contact .....	21
3.1.1.1 Impression jet d'encre .....	21
3.1.1.2 Utilisation de surface préparée .....	22
3.1.2 Méthode avec contact.....	22
3.2 Evaporation de goutte de solvant pur .....	22
3.2.1 Définitions .....	23
3.2.1.1 Hystérésis d'angle de contact.....	23
3.2.1.2 Taux d'évaporation .....	23
3.2.1.3 Longueur capillaire .....	23
3.2.2 Evaporation d'une goutte à température ambiante.....	24
3.2.3 Evaporation d'une goutte sur une surface chauffée .....	26
3.2.4 Evaporation de plusieurs gouttes.....	27
3.3 Formation de film de polymère .....	28
3.3.1 Effet thermique.....	29
3.3.2 Influence de la concentration .....	30
3.3.3 Description des principales études .....	32
3.4 Refroidissement.....	34
4. Objectifs de ce travail de thèse.....	35

Chapitre 2 Matériels et techniques expérimentales.....	39
1. Caractérisation physique des polymères et des solutions polymériques.....	40
1.1 Choix des polymères et caractéristiques commerciales .....	40
1.2 Test de solubilité .....	40
1.3 Caractérisation thermique des polymères .....	41
1.3.1 Généralités.....	41
1.3.1.1 Analyse ThermoGravimétrique (ATG).....	41
1.3.1.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	42
1.3.2 Polymères commerciaux bruts .....	43
1.3.3 Polymères dissous puis recuit .....	44
1.3.4 Conclusion.....	45
1.4 Caractérisation rhéologique des solutions polymériques .....	46
1.4.1 Principe de mesure .....	46
1.4.2 Résultats .....	47
1.4.2.1 Courbes d'écoulement.....	47
1.4.2.2 Influence de la masse molaire .....	49
1.4.2.3 Loi de viscosité en fonction de la concentration massique .....	50
1.5 Test d'éjection .....	50
1.5.1 Essai à la seringue .....	51
1.5.2 Essai avec une tête d'éjection piézo-électrique 150 $\mu\text{m}$ .....	52
2. Dispositifs expérimentaux.....	53
2.1 Description des bancs.....	53
2.1.1 Formation de goutte par un dispositif piézo-électrique.....	53
2.1.2 Evaporation de goutte.....	54
2.1.3 Refroidissement de film de polymère .....	55
2.2 Techniques d'analyse .....	55
2.2.1 Traitement d'images.....	55
2.2.2 Microscopie.....	56
2.2.2.1 Microscopie optique.....	56
2.2.2.2 Microscopie électronique à balayage .....	56
2.2.3 Profilométrie.....	57
3. Fabrication des puces .....	57
3.1 Caractérisation des surfaces d'études.....	57
3.2 Procédé de fabrication .....	58
3.3 Description des puces.....	60
4. Conclusion.....	62
Chapitre 3 Modélisation numérique .....	64
1. Introduction et choix d'un modèle .....	65
1.1 Évaporation d'un film liquide .....	65
1.2 Evaporation d'une goutte de liquide .....	65
1.3 Évaporation d'une solution polymérique .....	67
1.4 Bilan .....	67

2.	Évaporation d'une goutte de solvant pur.....	68
2.1	Equations générales pour l'étalement de goutte.....	68
2.1.1	Conditions limites à la paroi.....	69
2.1.2	Conditions limites à l'interface liquide- gaz .....	69
2.2	Théorie de la lubrification.....	70
2.2.1	Inventaire des échelles .....	70
2.2.2	Adimensionnalisation des équations de Navier-Stokes .....	71
2.2.3	Introduction de la notion de film précurseur.....	74
2.2.4	Adimensionnalisation des équations de la lubrification.....	75
2.3	Prise en compte de l'évaporation .....	75
2.3.1	Modèle d'évaporation partielle .....	75
2.3.2	Modèle d'évaporation limité par la diffusion de la vapeur .....	77
2.3.3	Adimensionnalisation.....	77
3.	Evaporation d'une goutte de solution polymérique .....	79
3.1	Modèle de « hauteur de résine ».....	79
3.2	Influence de la concentration sur les paramètres.....	80
3.2.1	Influence sur la viscosité .....	80
3.2.2	Influence sur le taux d'évaporation.....	80
3.2.3	Influence sur le coefficient de diffusion du polymère.....	81
3.3	Adimensionnement des équations.....	81
4.	La méthode des éléments finis avec le logiciel Comsol©.....	82
4.1	La méthode des éléments finis .....	82
4.2	Etalement de goutte.....	82
4.3	Evaporation de goutte de solvant pur.....	83
4.4	Evaporation de goutte de solution polymérique.....	83
4.5	Condition initiale.....	84
4.6	Condition limite.....	84
5.	Etalement de goutte sur une surface.....	85
5.1	Surface totalement mouillante.....	85
5.2	Surface partiellement mouillante .....	87
5.2.1	Angle de contact à l'équilibre sans coefficient correcteur .....	88
5.2.2	Angle de contact à l'équilibre avec coefficient correcteur.....	88
6.	Evaporation de solution polymérique .....	90
6.1	Présentation générale du code de calcul.....	90
6.1.1	Influence du maillage .....	90
6.1.2	Evolution de la concentration et de la hauteur de résine au cours du temps.....	91
6.1.2.1	Evolution de la concentration au cours du temps.....	91
6.1.2.2	Evolution de la hauteur de résine au cours du temps .....	92
6.2	Influence des différents paramètres.....	93
6.2.1	Nombre d'évaporation.....	93
6.2.2	Concentration initiale .....	94
6.2.3	Angle de contact.....	94
7.	Conclusion.....	96



Chapitre 4 Evaporation de goutte de solvant sur une surface chauffée.....	97
1. Etude expérimentale.....	98
1.1 Comparaison des profils expérimentaux de gouttes à l'équilibre sur différentes surfaces avec les profils théoriques.....	98
1.1.1 Surface homogène.....	98
1.1.2 Surface hétérogène structurée chimiquement.....	99
1.2 Evaporation d'une goutte sur une surface à température constante.....	102
1.2.1 Influence du type de surface.....	102
1.2.1.1 Surface homogène hydrophile.....	102
1.2.1.2 Surface homogène hydrophobe.....	103
1.2.2 Influence du solvant.....	104
1.2.3 Influence de la température.....	104
1.3 Evaporation d'une goutte sur une surface à température croissante.....	106
1.3.1 Protocole expérimental.....	106
1.3.2 Surface homogène hydrophile et hydrophobe.....	107
1.3.2.1 Surface hydrophile.....	107
1.3.2.2 Surface hydrophobe.....	109
1.3.3 Surface hétérogène structurée hydrophile hydrophobe.....	111
1.3.4 Bilan et comparaison.....	113
1.4 Evaporation de gouttes spatialement réparties.....	115
2. Simulation numérique.....	118
2.1 Evaporation d'une goutte sur une surface homogène hydrophile.....	118
2.2 Influence de la hauteur du film précurseur.....	120
3. Conclusion.....	122
Chapitre 5 Formation et refroidissement de films de polymères.....	123
1 Etude expérimentale de la formation de film de polymère.....	124
1.1 Description de l'évaporation d'une goutte de solutions polymériques sur différentes surfaces.....	124
1.1.1 Surface hydrophile.....	124
1.1.2 Surface hydrophobe.....	125
1.1.3 Surface structurée hydrophile-hydrophobe.....	128
1.1.3.1 Solution de PVPh DMSO.....	128
1.1.3.2 Solution de PVDF DMSO.....	132
1.1.4 Bilan.....	134
1.2 Morphologie des films de polymères.....	135
1.2.1 Film type couronne.....	135
1.2.2 Film type calotte sphérique.....	138
2 Simulation numérique de l'évaporation de gouttes de solutions polymériques.....	140
2.1 Comparaison avec les expériences de formation de film de polymère.....	140
2.2 Influence de la concentration initiale.....	141
2.3 Influence de l'angle de contact.....	142
2.4 Conclusion.....	143
3 Refroidissement de films polymériques.....	145
3.1 Rappel sur les puces type puits.....	145

## Sommaire

3.2 Puces planes .....	145
4 Comparaison puce type cuvette / puce plane .....	147
5 Conclusion.....	149
Conclusions .....	150
Limites et perspectives .....	152
Annexe A.....	154
Annexe B.....	156
Références bibliographique.....	158

## ***Introduction***

Depuis environ une décennie, les bio-puces ont fait leur apparition dans le monde de la recherche et de l'industrie. Elles peuvent être à ADN, à peptide ou à oligosaccharide. Pour développer ce type de puce, de nombreux développements ont été nécessaires. Il a fallu adapter des techniques déjà existantes dans d'autres domaines (micro-électronique, impression à jet d'encre) et en créer des nouvelles. L'objectif de ces puces est double. D'une part, elles doivent répondre à un besoin formulé par les biologistes et les chimistes comme par exemple permettre la compréhension des interactions entre différentes molécules. D'autre part, il faut créer des puces haute densité augmentant ainsi le nombre d'analyses faites en même temps de façon à pouvoir diagnostiquer plus rapidement certaines maladies.

L'étude de ces systèmes très complexes nécessite des travaux dans différents domaines tels que la chimie du vivant ou encore la fluidique. Pour ce qui concerne ce dernier domaine nos travaux complètent plusieurs études expérimentales et de modélisation à caractère isotherme. Les études précédentes ont essentiellement porté sur la compréhension des mécanismes en jeu lors de l'impact et de l'étalement d'une goutte sur des surfaces solides ayant des caractéristiques diverses notamment en termes de mouillabilité. Les surfaces considérées étaient homogènes ou hétérogènes d'un point de vue chimique et/ou topographique.

L'objectif de notre travail est double :

- caractériser expérimentalement la formation d'un film de polymère à partir de l'évaporation d'une goutte de solution polymérique
- réaliser un modèle numérique de ce phénomène.

Cette étude doit aboutir à mieux comprendre les mécanismes en jeu et être en mesure de pouvoir fabriquer des biopuces à oligosaccharides à l'échelle du laboratoire.

Ce manuscrit se compose de cinq chapitres.

Le premier chapitre introduit la problématique générale de notre travail et nous présentons l'ensemble des éléments bibliographiques nécessaires à la compréhension de cette thèse.

Le second chapitre décrit l'ensemble des techniques et moyens expérimentaux que nous avons soit à notre disposition, soit développé.

## Introduction

Le troisième chapitre décrit le modèle numérique que nous avons choisi. La méthode de la lubrification y est décrite ainsi que le modèle de hauteur de résine. Des premières validations de ce modèle sont présentées.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude expérimentale et numérique de l'évaporation d'une goutte de solvant pur sur différentes surfaces.

Dans le cinquième et dernier chapitre, nous présentons les résultats de l'étude expérimentale de la formation d'un film de polymère obtenu à partir de l'évaporation d'une goutte de solution polymérique. Les résultats sont comparés avec les résultats issus de la simulation numérique.

Enfin, nous concluons cette étude par un résumé des principaux résultats obtenus et nous indiquons quelques perspectives de recherche.

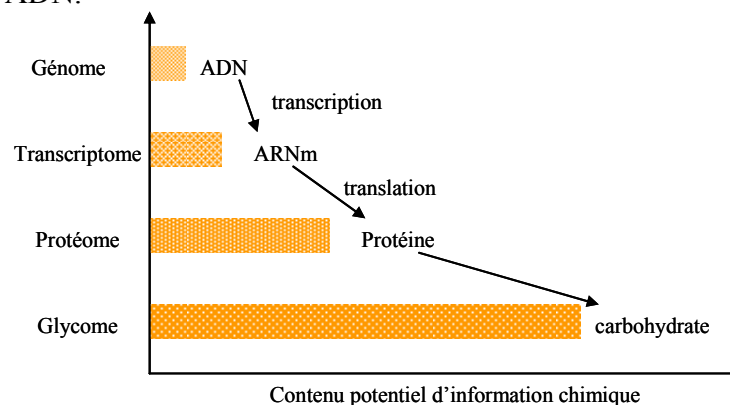
## Chapitre 1 Problématique générale

### 1. Les bio-puces

Tous les êtres vivants du monde animal et végétal ont un point commun : ils sont tous constitués de cellules dans lesquelles se trouvent des chromosomes. Sur les chromosomes, se trouve le patrimoine génétique d'un être vivant sous la forme d'un ensemble de gènes. L'ensemble de ces gènes est appelé le génotype et l'expression de ces gènes sous une forme visible et observable est appelée le phénotype. Chaque être vivant se différencie par son génotype et son phénotype. Par exemple, un être humain possède 23 paires de chromosomes et certaines fougères en possèdent plus de 500 paires (Nultsch and Miesch 1998).

L'étude des gènes contenus dans un être vivant est appelé la génétique. Cette discipline, très importante en biologie, permet d'étudier sous différentes approches le rôle et l'expression des gènes. La génomique qui étudie la structure et la composition des génomes (ensemble des gènes d'un être vivant) se divise en deux parties : la génomique structurale, qui permet de déterminer les séquences d'un génome entier, et la génomique fonctionnelle. La génomique fonctionnelle cherche à déterminer la fonction et l'expression des gènes séquencés en caractérisant le transcriptome et le protéome. La transcriptomique, qui peut être interprétée comme le deuxième niveau du code de la « machine être vivant » (figure 1-1), étudie l'ensemble des ARNm (molécules produites à partir de l'ADN) issus de l'expression des gènes d'une cellule ou d'un tissu cellulaire. Les molécules d'ARNm sont ensuite utilisées dans les cellules comme matrice pour la synthèse des protéines. L'étude de protéines formées à partir des ARNm est la protéomique qui peut être interprétée comme le troisième niveau dans les mécanismes biologiques (figure 1-1).

Ces mécanismes biologiques ont d'abord été étudiés en génomique. Puis les chercheurs se sont intéressés à des mécanismes de plus en plus complexes en étudiant la protéomique et la glycomique. La glycomique est l'étude des complexes sucre-sucre, oligosaccharide-protéine et oligosaccharide-ADN.



**Figure 1-1 : Evolution du contenu potentiel d'information chimique en fonction des molécules biologiques étudiées**

Dans ce contexte, les bio-puces ont rapidement montré leur intérêt. En effet, les bio-puces permettent d'étudier en parallèle un grand nombre de molécules et sont peu gourmandes en matériels biologiques. C'est grâce au progrès de la miniaturisation que les bio-puces ont pu voir le jour. Certaines molécules ne sont disponibles qu'en faible quantité ou très difficiles à synthétiser. Les bio-puces permettent de réaliser des économies dans ce domaine et d'éviter un gaspillage inutile.

### 1.1 Définition - Historique

Une bio-puce est un système composé d'un ensemble de molécules biologiques (figure 1-2) greffées de façon ordonnée sur une surface solide telle que du verre (Agilent), du silicium (Yamasaki, Hara et al. 2007) ou du plastique (polypropylène, nylon) (Kim, Lim et al. 2006). Ce type de système biotechnologique a pour objectif la détection, l'identification et la quantification des interactions moléculaires entre les molécules cibles présentes dans une solution et les molécules greffées à la surface de la bio-puce. Le concept de bio-puce est né dans les années 1980, une sélection de brin d'ADN distinct a été utilisée pour exprimer le profil génétique d'un échantillon et déterminer les gènes dont l'expression est perturbée par des interférons (protéines) (Kulesh, Clive et al. 1987).

En 1995, la première puce à ADN miniaturisée est fabriquée avec 45 sondes fluorescentes de plante d'*Arabidopsis thaliana* (Schena, Shalon et al. 1995). Depuis cette année là, la puce à ADN connaît un fort développement. De nombreuses techniques ont été développées pour fabriquer ces puces à ADN. Ces différentes techniques s'inspirent des technologies d'impression jet d'encre et des micro-technologies (Baron, Raharijaona et al. 2007). De nombreuses équipes de recherche se sont intéressées à la fabrication des puces à ADN, ce qui s'explique par l'intérêt porté à la description du génome, la génétique.

Peu de temps après, des puces à protéines ont été développées. Les puces à protéines ont pour objectif de comprendre les phénomènes moléculaires dans les complexes de protéines et dans les organismes. Elles permettent aussi l'étude des interactions protéines-protéines, protéines-ADN (Sakanyan and Arnaud 2007).

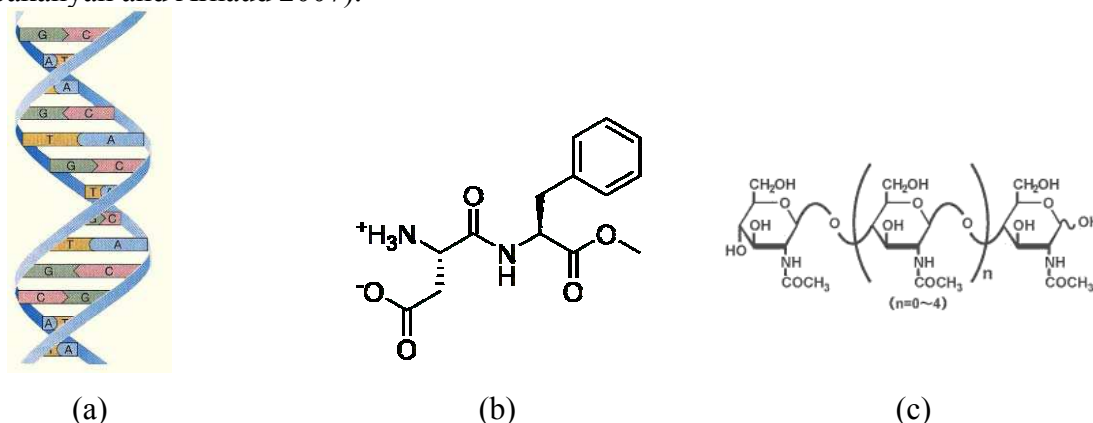


Figure 1-2 : (a) molécule d'ADN double brin, (b) molécule d'aspartame, (c) molécule de chitine

En 2002, deux équipes américaines, l'une dirigée par M. Mrksich et l'autre par D. Wang fabriquent les premières puces à sucres (Houseman and Mrksich 2002; Wang, Liu et al. 2002). Depuis, des articles sont publiés régulièrement, abordant différentes conceptions de puces à sucres (Chevolot, Laurenceau et al. 2007). Cette activité qui connaît un développement croissant possède un grand champ d'application. Elles peuvent servir à découvrir un nouveau médicament (Manus 2002), elles participent au diagnostic et à la thérapie dans le cas de maladies auto-immunes et inflammatoires chroniques telles que la sclérose (Freedman, Laks et al. 2009), l'arthrite rhumatoïde (György, Tóthfalusi et al. 2008), le Psoriasis Vulgaris (Halprin and Ohkawara 1966) ou la maladie de Crohn (Dotan, Fishman et al. 2006). Les puces à oligosaccharides ont aussi une importance considérable dans la recherche en glycomique, en permettant l'étude des molécules complémentaires des carbohydrates dans des tissus cellulaires et des organismes, ainsi que la compréhension de ces interactions.

### 1.1.1 Molécules utilisées

Une bio-puce (figure 1-3) est un biosystème composé de molécules, appelées sondes, greffées à la surface de la puce. Ces sondes peuvent être des molécules d'ADN, des protéines (peptides, anticorps) ou des sucres et sont choisies en fonction des cibles visées. Au moment de l'utilisation de la bio-puce, elle est mise en contact avec les molécules cibles qu'on cherche à détecter. Ces cibles peuvent être par exemple des brins d'ADN, des protéines ou des sucres.

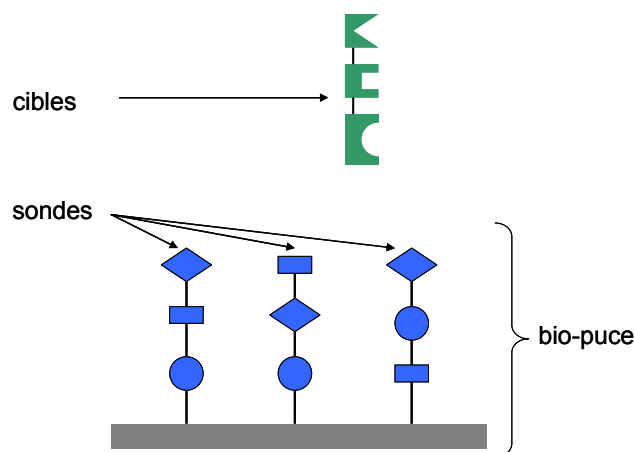


Figure 1-3: Représentation schématique des sondes et cibles sur une bio-puce

### 1.1.2 Techniques de fabrication

En s'inspirant du développement des puces à ADN, deux techniques existent pour fabriquer une bio-puce:

- le dépôt de molécules synthétisées ou naturelles ;
- la construction, directement sur la puce, de la molécule unité par unité, technique appelée synthèse *in situ*.

Le dépôt de molécules synthétisées ou naturelles consiste à greffer localement les sondes entières directement sur la surface. Le choix de la technique de localisation repose sur la taille des sites de greffage. Pour des tailles de sites relativement importantes (environ 1mm), une technique manuelle peut être utilisée, tandis que pour des tailles inférieures à 500µm, l'utilisation d'un robot devient indispensable. Ces robots, inspirés des techniques de l'impression jet d'encre, permettent de contrôler le volume déposé (65pL - 4.2nL) et de localiser précisément les zones de greffage grâce au dispositif de déplacement inclus dans le robot.

La construction *in situ* d'une molécule peut être réalisée pour de nombreuses molécules et devient particulièrement intéressante lorsque la molécule est composée d'une combinaison de briques moléculaires de base (ADN, protéines, oligosaccharides). Comme dans le dépôt de molécules synthétisées, des techniques de localisation sont utilisées, du type impression jet d'encre, photolithographie, bien qu'il n'y ait pas besoin d'avoir les sondes pré synthétisées pour pouvoir les déposer. Un avantage considérable de cette méthode est la fabrication en parallèle d'une grande diversité de molécules sondes directement sur la puce.

### 1.1.3 Techniques d'immobilisation des sondes

Afin de greffer les molécules sondes sur la surface solide de la puce, une étape de fonctionnalisation de surface est réalisée. Ce traitement permet de réaliser un lien entre la surface de la puce et la molécule à greffer. La molécule permettant de faire ce lien est appelée molécule espaceur. Cette molécule possède une partie ayant une affinité avec la surface et une autre partie qui présente une affinité avec la molécule sonde.

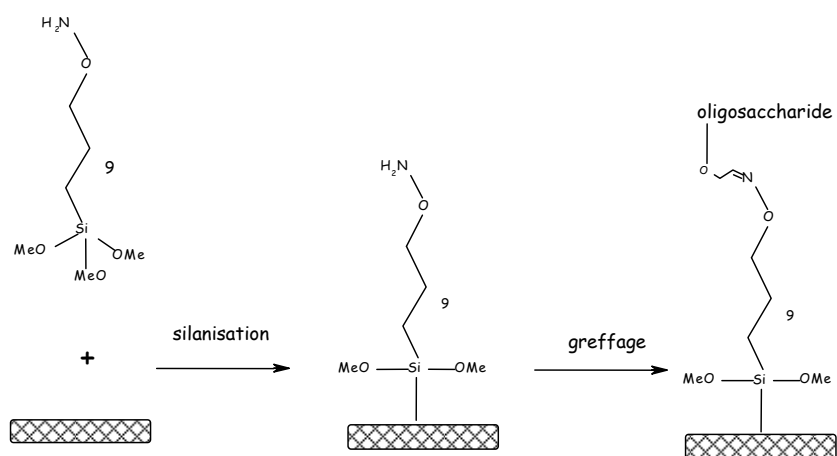


Figure 1-4 : Etape de fonctionnalisation de surface



### ***1.1.3.1 Immobilisation par adsorption***

L'adsorption est un phénomène physique de surface par lequel des molécules sous formes gazeuse ou liquide se fixent sur une surface. Les principaux inconvénients de ce phénomène sont sa réversibilité et sa non spécificité (d'autres molécules peuvent se greffer à la place).

Dans le cas des puces à oligosaccharides, des membranes de nitrocellulose ont été très utilisées (Shin, Park et al. 2005), mais aussi des supports en polystyrène (Bryan, Plettenburg et al. 2002; Willats, Rasmussen et al. 2002) faisant intervenir des liaisons ioniques ou hydrogène. On peut également utiliser des oligosaccharides modifiés par un groupe fonctionnel rendant possible l'adsorption de ce dernier sur la surface. Pour ce faire, un oligosaccharide est lié à un lipide, grâce à une réaction d'amination, pour former un complexe appelé néoglycolipide (Fukui, Feizi et al. 2002).

### ***1.1.3.2 Immobilisation par greffage covalent***

Le greffage covalent est la méthode la plus couramment utilisée. Une des premières techniques d'immobilisation covalente a été mise au point en utilisant un support de dextran (1995) (Löfås 1995). Le dextran est un oligosaccharide composé d'unités glucose. Il est déposé sur une surface hydroxylée, puis des liaisons carboxyles sont formées ce qui permet une immobilisation des sucres sur ces derniers sites. On peut également les convertir en esters activés, en fonction amine (Gestwicki, Cairo et al. 2002), en fonction hydrazide ou en fonction thiol. Des sucres fonctionnalisés par un groupe maléimide sur un support de verre fonctionnalisé par un des thiols peuvent aussi être utilisée (Park and Shin 2002). Une autre technique, qui a suscité un grand intérêt, utilise des monocouches auto-assemblées afin de réaliser une immobilisation covalente d'un oligosaccharide sur un support solide (Houseman and Mrksich 2002). Cette méthode, déjà utilisée pour l'immobilisation de peptides (Köhn, Wacker et al. 2003), présente l'avantage de spécifier l'orientation des biomolécules à la surface.

### **1.1.4 Utilisation**

Après avoir fabriqué la bio-puce, elle peut, à présent, être utilisée et mise en contact avec une solution contenant des éléments biologiques intéressants qui vont se fixer par interactions moléculaires faibles (Van Der Walls, hydrogène, électrostatique) sur les sondes de la bio-puce. Pour reconnaître l'interaction entre les sondes de la puce et les éléments biologiques intéressants, différentes techniques de détection peuvent être utilisées (optiques, électrochimiques, acoustiques, piézoélectriques, mécaniques).

Bien que la technique basée sur le marquage par une molécule fluorescente soit la plus utilisée, elle ne permet pas de suivre les interactions en direct. C'est pourquoi, la technique de détection optique par résonance de plasmon de surface est de plus en plus développée et

utilisée car elle permet un suivi des interactions en direct et permet de déterminer les constantes d'affinité.

#### 1.1.4.1 Détection directe avec marqueur fluorescent

La détection directe avec marqueur fluorescent consiste à associer la molécule cible (des protéines par exemple) avec une molécule fluorescente (figure 1-5). C'est ce qu'on appelle l'étape de marquage. Ensuite après mise en contact des sondes avec les cibles marquées, la détection est réalisée en utilisant un scanner de fluorescence. Les cibles marquées, qui ont interagi avec les sondes, sont excitées par une lumière de longueur d'onde correspondant à la longueur d'onde d'excitation de la molécule fluorescente (Lipshutz, Fodor et al. 1999).

Plusieurs marqueurs fluorescents existent et possèdent des propriétés d'absorption et d'émission différente (fluorescéine, rhodamine, Indodicarbocyanine Cy3, Cy5) (Chevolot, Laurenceau et al. 2007).

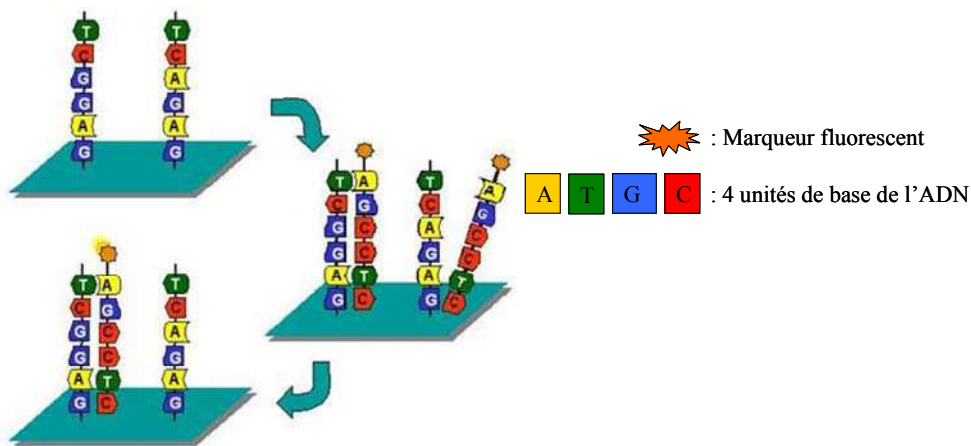


Figure 1-5 : Utilisation d'une bio-puce : détection directe avec marqueurs

#### 1.1.4.2 Détection indirecte avec marqueurs

La détection indirecte avec marqueurs est basée sur l'utilisation de marqueurs qui peuvent être enzymatiques ou électrochimiques.

Dans le cas d'une reconnaissance enzymatique, ce n'est pas l'enzyme qui est détectée mais le produit résultant de la réaction entre cette enzyme et les molécules présentes à la surface de la bio-puce (substrat de l'enzyme). Le produit est souvent coloré ce qui permet une détection par colorimétrie par exemple (Yamasaki, Hara et al. 2007) et peut aussi être fluorescent ou électrochimiquement actif (Marchand, Delattre et al. 2005). Cependant, cette technique possède un inconvénient majeur car l'activité de l'enzyme peut être inhibée selon la composition de la solution à analyser.

Des marqueurs électrochimiques peuvent également être employés. Ces marqueurs permettent de suivre les cinétiques d'interaction par des méthodes électrochimiques (ampérométrie, voltamétrie) (Dubois, Gondran et al. 2005).

### 1.1.4.3 Détection optique par résonance de plasmon de surface

La détection optique par résonance de plasmon de surface est basée sur un phénomène physique qui permet de savoir si des molécules sont adsorbées à la surface d'un matériau. Cette détection repose sur l'utilisation d'ondes électromagnétiques à la surface de la puce pour vérifier si des variations de masses, d'indice optique ont lieu. Ceci est réalisé par la mesure de la variation de l'indice de réfraction au voisinage de la surface lorsque la cible se fixe à la sonde (Liedberg, Nylander et al. 1983).

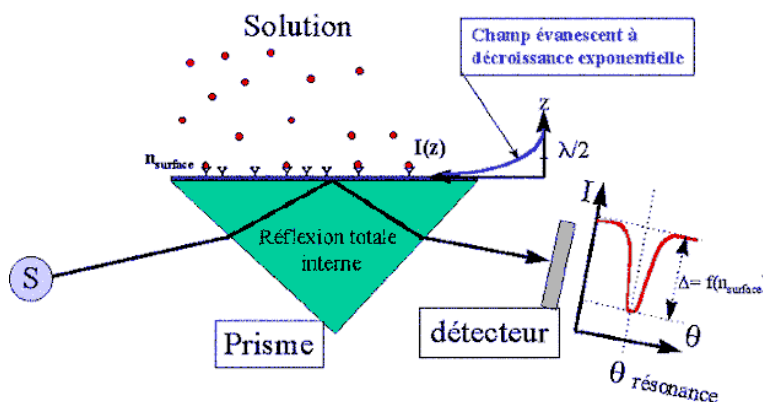


Figure 1-6: Principe de mesure par résonance de plasmon de surface

## 1.2 Les bio-puces à oligosaccharides

### 1.2.1 Les oligosaccharides

Les oligosaccharides (nommés aussi hydrates de carbones, sucres ou encore glycanes) sont des molécules polyhydroxylées composées d'atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. Un oligosaccharide est composé de plusieurs mono saccharides (ose) dont le nombre n'excède pas la dizaine. Les oses sont des molécules pouvant contenir de 2 à 7 carbones. Par exemple, la figure 1-7 représente le mono saccharide glucose, sous deux formes isomériques: le  $\alpha$ -D-glucopyrannose et le  $\beta$ -D-glucopyrannose. Un polysaccharide est une molécule semblable à un oligosaccharide, le nombre d'éléments constituant le polysaccharide étant supérieur à celui composant un oligosaccharide ( $\geq 10$ ).



Figure 1-7: Le glucose

#### 1.2.1.1 Intérêt biologique et médical

Les oligosaccharides sont des molécules très nombreuses chez l'être humain. Elles se présentent sous la forme de molécules structurales (collagène), de molécules de transport (transferrine) ou de molécules immunologiques (antigène). Les oligosaccharides sont également présents à la surface des cellules (figure 1-8) et interviennent dans de nombreux mécanismes biologiques tels que le trafic intracellulaire, l'adhésion cellulaire, la reconnaissance cellulaire et le système immunitaire.

Dans ces mécanismes, les oligosaccharides sont rarement seuls, ils sont associés à des protéines ou à des lipides pour former respectivement des glycoprotéines et des glycolipides.

L'étude des complexes oligosaccharide-protéine est un domaine de recherche émergent. Par exemple, ces interactions ont un rôle important dans la thérapie de certaines maladies auto-immunes et inflammatoires chroniques (sclérose, arthrite rhumatoïde, maladie de Crohn). Elles sont aussi impliquées dans les cancers (Dube and Bertozzi 2005; Iwai, Kudo et al. 2005), dans les réponses immunitaires liées à une infection par des microbes (Helenius and Aebi 2001) et dans d'autres maladies (Casu, Guerrini et al. 2004; Petitou and van Boeckel 2004). L'étude de ces complexes permet aussi de participer à l'élaboration de nouveaux médicaments (vaccins, antibiotiques). Plus fondamentalement, l'étude des oligosaccharides permet le déchiffrement du code glucidique et la compréhension des interactions des oligosaccharides avec d'autres molécules (glycomique fonctionnelle).

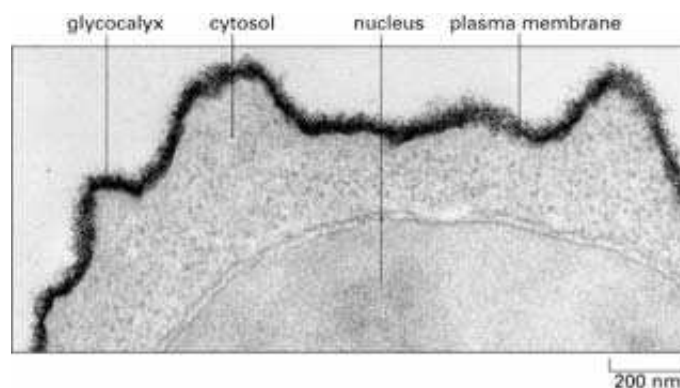


Figure 1-8 : Photographie d'une membrane cellulaire.

## Chapitre 1 : Problématique générale

### 1.2.1.2 Spécificité des oligosaccharides

#### Complexité structurelle

Les oligosaccharides sont des molécules complexes en comparaison avec l'ADN et les peptides (protéines). L'ADN compte 4 briques moléculaires élémentaires appelées les bases (Adénine, thymine, guanine et cytosine). Les peptides, combinaisons d'acides aminés, comptent 20 molécules élémentaires (acides aminés) chez l'être humain. Pour les oligosaccharides, il existe plus de 50 oses pouvant servir de molécules élémentaires. Le tableau 1-1 illustre la complexité importante (nombre de possibilités d'hexamères) des oligosaccharides par rapport à l'ADN ou des oligopeptides.

<b>Hexa nucléotides</b>	4096
<b>Hexa peptides</b>	$6.4 \cdot 10^7$
<b>Hexa saccharides</b>	$1.05 \cdot 10^{12}$

Tableau 1-1 : Comparaison du nombre d' hexa-nucléotides, peptides, saccharides(Werz, Ranzinger et al. 2007).

#### Disponibilité

Contrairement aux oligonucléotides et aux protéines, les oligosaccharides sont difficiles à obtenir par synthèse chimique. En effet, les oligosaccharides ont une structure complexe, les chaines peuvent être linéaires ou ramifiées, les monosaccharides ont des configurations anomériques  $\alpha$  ou  $\beta$  (figure 1-7) et les monosaccharides adjacents peuvent être liés par différents atomes. Des étapes de protection et déprotection sélectives sont nécessaires pendant la synthèse.

#### Voie naturelle

La première source d'oligosaccharides, naturelle, consiste à prélever les oligosaccharides désirés sur des extraits d'humains, de végétaux ou d'animaux. Le point clé de cette méthode d'obtention est la purification, pouvant être réalisée par exemple grâce à des chromatographies multiples.

#### Voie synthétique

La seconde source, synthétique, est, quant à elle, plus difficile car elle repose sur la « chimie des sucres » mais permet de sélectionner les oligosaccharides d'intérêt. Plusieurs méthodes comme la synthèse combinatoire automatique (Plante, Palmacci et al. 2001), la synthèse « one pot » (Wang, Lee et al. 2007) peuvent être employées. La synthèse combinatoire permet d'obtenir un grand nombre de produits à partir de la réaction de deux familles de produits. La synthèse « one pot » fait intervenir plusieurs réactions simultanément dans des conditions de réaction (pH, température) constante. Les produits intermédiaires de la réaction ne peuvent pas être isolés.

### 1.2.2 Les glycosaminoglycanes (GAGs)

Les glycosaminoglycanes (GAGs) sont les hétéropolysaccharides les plus abondants au sein du corps humain. Ces molécules sont de longs polysaccharides non ramifiés formés par la répétition d'une unité disaccharidique. Elles sont chargées négativement et ont des conformations étendues et sont principalement localisées à la surface des cellules ou dans la matrice extracellulaire. Leur rigidité offre une intégrité structurelle aux cellules et sert de passages entre cellules et permet la migration cellulaire. Les GAGs présentant une importance physiologique sont l'acide hyaluronique, dermatane sulfate, le sulfate de chondroïtine, l'héparine, l'héparane sulfate, et le keratan sulfate. L'acide hyaluronique est unique parmi les GAG dans la mesure où il ne contient pas de sulfate et ne se trouve pas attaché de manière covalente à des protéines comme un protéoglycane. Il forme cependant des complexes avec les protéoglycanes de la matrice extracellulaire

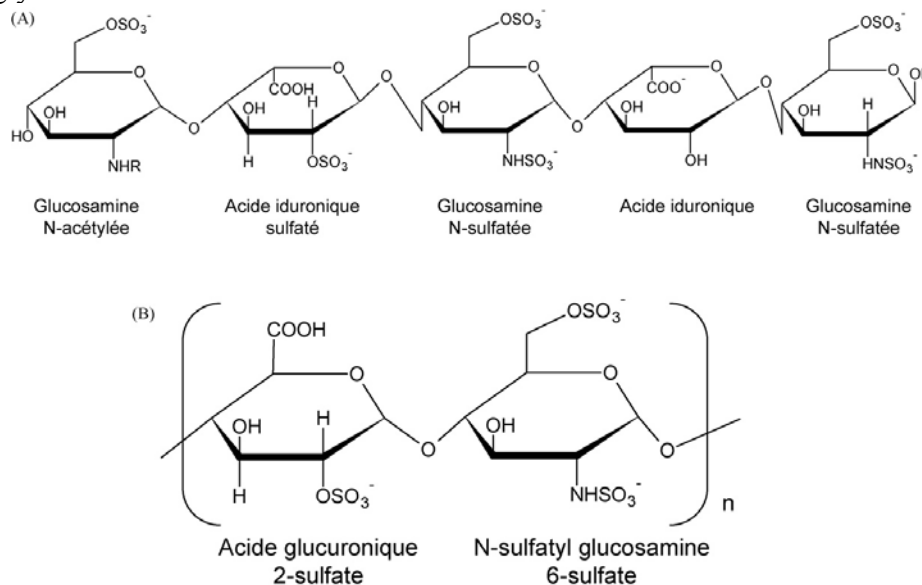


Figure 1-9: (a) Séquence d'un pentasaccharide de l'héparine ; (b) Motif dissaccharide de l'héparane sulfate

## 2. Fabrication par synthèse supportée

Dans cette partie, un seul mode de fabrication est étudié: la fabrication par synthèse supportée. Cette technique, qui permet de créer une grande diversité d'oligosaccharide par exemple, n'est pas plus difficile que la fabrication par immobilisation de sondes déjà disponibles. Dans les deux techniques, les sondes doivent être synthétisées artificiellement de manière contrôlée. Les développements faits dans le cadre de la puce à ADN seront rappelés puis les mises au point et adaptation faites pour les puces à oligosaccharides seront décrites.

### 2.1 Puces à ADN

#### 2.1.1 Masquage par photolithographie

La société Affymetrix, qui commercialise la GeneChip™, utilise le principe de photolithographie (Lipshutz, Fodor et al. 1999) pour fabriquer la puce à ADN (Figure 1-10). Pour ce faire, Lipshutz et ses collaborateurs (Lipshutz, Fodor et al. 1999) utilisent des molécules d'ADN modifiées par un groupement photo-activable, qui permet de choisir sélectivement les zones de greffages grâce à l'emploi d'un masque. Après avoir activé le site (retrait du groupement protecteur), le nucléotide (qui possède un groupement protecteur et un de greffage) est ajouté. On recommence ainsi ces opérations jusqu'à avoir obtenu l'ensemble des oligonucléotides.

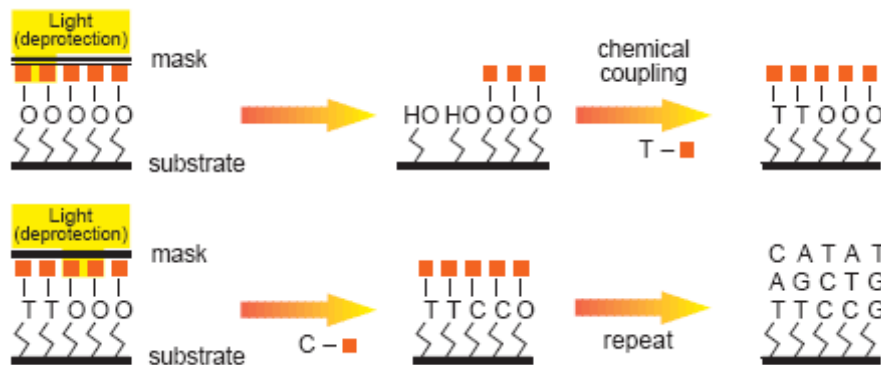


Figure 1-10 : Procédé de synthèse in situ par photolithographie. Extrait de (Lipshutz, Fodor et al. 1999).

#### 2.1.2 Masquage par un film de polymère

Cette autre technique a été développée au CEA Léti et transférée à la société Azbil qui commercialise la GemKey™ depuis 2006 (Figure 1-11). Cette technique repose sur l'utilisation d'un film de polymère comme couche protectrice lors de la synthèse. Certains sites de la puce sont masqués sélectivement lors de la synthèse *in situ* par un film de polymère

insoluble dans les réactifs et solvants utilisés lors de la synthèse. La réaction de greffage d'un nucléotide n'est alors possible que sur les sites non masqués. Les sites sont de type cuvette fonctionnalisée par une molécule hydrophile entourée d'une zone hydrophobe.

Un des points clés de cette technique repose sur le choix du polymère. Il doit respecter les contraintes de solubilité des réactifs de synthèse, être soluble dans un solvant pour pouvoir permettre son éjection par un dispositif piézo-électrique et permettre le retrait du film après l'étape de synthèse.



(a) : GeneChip™ développé par Affymetrix



(b) : GemKey™ développé par AZBIL et CEA-Léti

Figure 1-11: Les puces à ADN

### 2.1.3 Bilan

Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques de trois puces à ADN différentes:

Puce à ADN	Support	Taille des spots	Densité	Détection
Puce « spottée » Agilent	lame de verre à revêtement chimique	~60 $\mu\text{m}$	21000 spots/ $\text{cm}^2$	Fluorescent
GeneChips™ Affymetrix	lame de verre à revêtement chimique	~20 $\mu\text{m}$	Jusque 250 000 spots/ $\text{cm}^2$	Fluorescent
GemKey™ Yamatake	Lame de silicium à revêtement chimique	~670 $\mu\text{m}$	81 spots/ $\text{cm}^2$	Colorimétrique

D'importantes différences sont observées qui s'expliquent par le type de marché visé par chaque entreprise. Le grand nombre de sonde de la GeneChips™ permettrait une identification complète du génome alors que les applications de la GemKey™ seraient plus



proches du chevet du patient. En effet, la taille des spots et la technique de détection permettent une visualisation directe des résultats sans avoir besoin de recourir à un appareil de traitement cher et volumineux comme pour la GeneChips™.

### **2.2 Puces à oligosaccharides**

La technique de synthèse supportée par protection par un film de polymère, déjà développée dans le cadre de la puce à ADN, a été adaptée à celle de la synthèse supportée d'oligosaccharides (Yamasaki, Hara et al. 2007).

Comme pour les puces à ADN réalisées par cette technique, le polymère doit être insoluble dans les réactifs et solvants de la synthèse. Mais la réaction ne se fait pas à température ambiante comme dans le cas de la puce à ADN. La réaction de greffage d'un monosaccharide se fait à -40°C car cette température permet un meilleur contrôle de la stéréo sélectivité. Le film de polymère doit donc résister en plus aux effets induits par les changements de température.

### **3. Formation de films de polymères et comportement thermomécanique**

Dans cette partie, les principales techniques qui permettent de former des motifs de gouttes localisés, de former un film de polymère vont être présentés. Finalement, une étude bibliographique sur le refroidissement de film de polymère sera présentée.

#### **3.1 Formation de gouttes localisées**

Afin de réaliser un motif à partir de goutte comme élément de base, plusieurs techniques peuvent être employées, nécessitant ou non un contact entre le dispositif de manipulation des gouttes et le substrat de la bio-puce.

##### **3.1.1 Méthode sans contact**

###### **3.1.1.1 Impression jet d'encre**

Le domaine de l'impression est une grande source d'inspiration pour la formation de goutte. En effet, l'industrie de l'impression a développé un certain nombre de techniques qui le permet. Il existe des têtes d'éjection piézo-électriques et des têtes d'éjection thermiques. Dans ces deux types de têtes d'éjection, une surpression est créée et engendre l'éjection de la goutte. Dans le cas d'une tête piézo-électrique, c'est la déformation d'une membrane sous l'effet d'un courant électrique qui crée la surpression alors que dans une tête d'éjection thermique, c'est la vaporisation locale induite par un chauffage local qui crée la surpression.



(b)

**Figure 1-12 : (a) Tête d'éjection Microdrop (Microdrop), (b) Tête d'éjection avec réservoir interne (Siliflow)**

D'autres techniques, développées également par l'industrie de l'impression, permettent d'éjecter des gouttes mais ces techniques présentent un intérêt moindre pour la formation de goutte liquide. Le principe de thermo fusion inspirée du procédé piézo-électrique le permet.

## Chapitre 1 : Problématique générale

Cette méthode est appliquée à de l'encre sous forme solide. Cette encre est chauffée pour être liquéfiée et finalement être éjectée.

### 3.1.1.2 Utilisation de surface préparée

Cette technique repose sur l'utilisation d'une surface préparée chimiquement. Elle se compose de zones hydrophiles et de zones hydrophobes. Une des clés de la réussite de ce procédé réside dans le choix des matériaux servant à réaliser le contraste hydrophile-hydrophobe. Plus le contraste sera élevé, c'est-à-dire plus l'angle de contact de la zone hydrophile sera petit et plus l'angle de contact de la zone hydrophobe sera grand, meilleur sera le contraste. Le film fluide déposé à la surface de cette surface sera perturbé par l'état de surface et finalement le film se scindera en une multitude de gouttelettes localisées sur les zones hydrophiles.

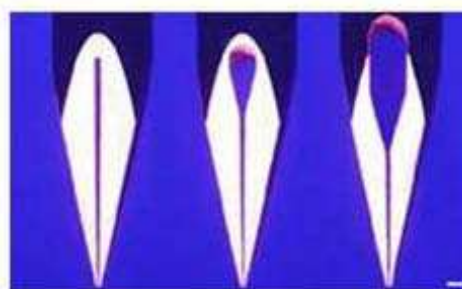
Ce type de surface a été utilisé avec succès pour la synthèse et le criblage de molécules bioactives (Mugherli, Burchak et al. 2009).

### 3.1.2 Méthode avec contact

Pour déposer des gouttes par contact sur une surface, des robots de dépôts peuvent être utilisés. Ces robots utilisent des aiguilles métalliques dont le principe repose sur le même principe que les stylos plumes, mais à une échelle plus petite. Ces aiguilles contiennent un réservoir en amont et un canal permettant la circulation du fluide entre le réservoir et la surface. Par exemple, la société Digilab® commerciale des robots de dépôts avec contact (Microgrid) qui permet de travailler avec 64 aiguilles simultanément.



(a)



(b)

Figure 1-13 : (a) Robot de dépôt composé d'aiguilles métalliques, (b) Aiguilles métalliques avec 3 réservoirs

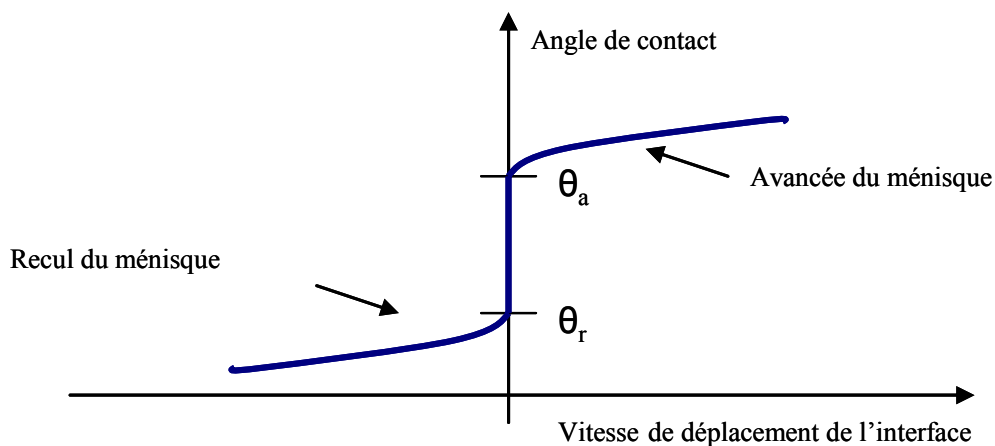
## 3.2 Evaporation de goutte de solvant pur

Dans cette partie, quelques définitions nécessaires à la compréhension des études proposées dans ce chapitre sont présentées. Un état de l'art des connaissances sur l'évaporation d'une goutte de solvant posée sur un substrat est présenté en considérant l'évaporation à température ambiante et l'évaporation sur une surface chauffée.

### 3.2.1 Définitions

#### 3.2.1.1 Hystérésis d'angle de contact

L'hystérésis d'angle de contact est définie comme la différence entre l'angle de d'avancée  $\theta_a$  et l'angle de reculée  $\theta_r$  (Figure 1-14). Lorsque le volume d'une goutte est augmenté, l'angle de contact augmente jusqu'à une valeur maximale appelée l'angle d'avancé. Inversement, lorsque le volume est diminué, l'angle de contact diminue et atteint une valeur minimale appelé l'angle de recul. Très généralement, l'angle de contact peut prendre toutes les valeurs intermédiaires comprises entre  $\theta_r$  et  $\theta_a$ .



**Figure 1-14: Définition des angles d'avancée et de reculée dans le cas d'une interface en mouvement (extrait de (Guyon, Hulin et al. 2001)).**

Plusieurs techniques permettent de mesurer expérimentalement la valeur de l'angle d'avancée et de reculée comme la méthode d'inclinaison et la méthode d'intrusion (Vadillo 2007). La méthode d'inclinaison a pour principe le dépôt d'une goutte sur une surface horizontale, puis la surface est inclinée progressivement jusqu'à obtenir la valeur de l'angle d'avancée et de reculée. En effet, lors de l'inclinaison de la surface, la goutte adopte un profil non-axisymétrique et l'angle d'avancée et de reculée apparaissent respectivement en aval et en amont de la goutte.

#### 3.2.1.2 Taux d'évaporation

Le taux d'évaporation appelé aussi vitesse d'évaporation ou flux d'évaporation est généralement défini comme le rapport entre le volume évaporé et le temps nécessaire pour évaporer le volume de fluide considéré (Schwartz and Eley 1998).

#### 3.2.1.3 Longueur capillaire

La longueur capillaire d'un liquide est définie comme le rapport entre les forces de gravité et les forces capillaires. La longueur capillaire s'écrit alors :

$$L_c = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}$$

Où  $\sigma$  est la tension superficielle du liquide,  $\rho$  la masse volumique et  $g$  l'accélération de la pesanteur.

Le tableau 1-2 donne les valeurs de la longueur capillaire pour l'eau et le DMSO.

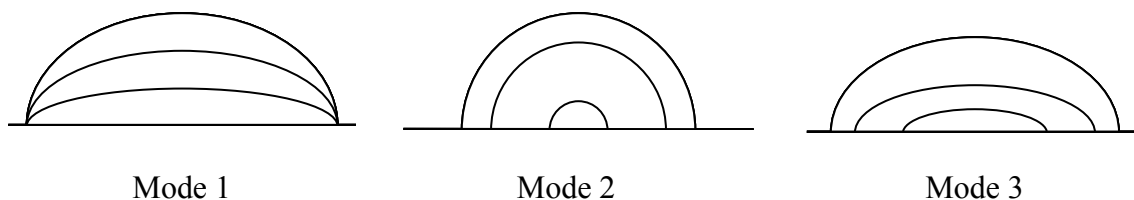
Liquide	Lc (mm)
Eau	2.7
DMSO	2

**Tableau 1-2 : Longueur capillaire pour de l'eau et du DMSO à 25°C**

La longueur capillaire est supérieure à 2 mm pour l'eau et le DMSO. Autrement dit, dans toutes les études dont les tailles de goutte sont inférieures à 2 mm, les effets de la gravité seront négligés.

### 3.2.2 Evaporation d'une goutte à température ambiante

De nombreuses études se sont intéressées à l'évolution de l'angle de contact ( $\theta$ ), de la surface de contact et de la hauteur de la goutte en fonction du temps d'évaporation. En affirmant qu'une petite goutte conserve un profil sphérique durant le procédé d'évaporation, Picknett et Bexon (Picknett and Bexon 1977) et Bourges-Monnier et Shanahan (Bourges-Monnier and Shanahan 1995) ont observé trois modes d'évaporation distincts, illustrés par la figure 1-15.



**Figure 1-15 : Représentation schématique des 3 modes d'évaporation. Mode 1 : diamètre de contact constant, angle de contact décroissant ; Mode 2 : angle de contact constant, diamètre de contact décroissant ; Mode 3 : L'angle et le diamètre de contact décroissent en même temps.**

Le mode 1 correspond à une évaporation où le diamètre de contact reste constant. Seul l'angle de contact diminue au cours du temps. Cette diminution est attribuée à une hystérésis importante de l'angle de contact. Dans le mode 2 d'évaporation, l'angle de contact est constant et le diamètre de contact diminue (en raison d'une hystérésis de l'angle de contact plus faible). Enfin, le mode 3 où le diamètre et l'angle de contact diminuent simultanément est une combinaison des deux premiers modes.

Birdi et col. (Birdi, Vu et al. 1989; Birdi and Vu 1993) ont montré, pour des gouttes d'eau mouillantes ( $\theta < 90^\circ$ ), que la perte de masse est linéaire en fonction du temps et le diamètre de contact constant (mode 1). Ils montrent aussi que le taux d'évaporation dépend linéairement

## Chapitre 1 : Problématique générale

du rayon de contact. D'après les expériences de Rowan et col. (Rowan, Newton et al. 1995; Rowan, McHale et al. 1997), l'évaporation à diamètre de contact constant est le principal mode d'évaporation pour l'eau et ces alcools (n-decanol, n-hexanol, n-propanol) lorsque l'angle de contact est inférieur à  $90^\circ$ .

D'un point de vue numérique, de nombreux travaux existent décrivant l'évaporation de gouttes avec des angles  $< 90^\circ$  (Hu and Larson 2002; Schönfeld, Graf et al. 2008; Widjaja and Harris 2008). Hu et Larson (Hu and Larson 2002) ont étudié l'évaporation, expérimentalement, théoriquement et par simulation numérique, d'une goutte posée sur une surface dont le diamètre de base ne varie pas. Ils montrent bien que le volume varie linéairement avec le temps, ce qui est également montré dans les travaux de Schönfeld et col. (Schönfeld, Graf et al. 2008). Ce modèle est basé sur un modèle de diffusion du solvant dans l'air et permet de connaître la répartition du solvant dans l'air autour de la goutte. Un autre modèle, résolvant les équations de Stokes et l'équation de Laplace, montre que le champ de vitesse à l'intérieur de la goutte est influencé par le profil du flux d'évaporation le long de l'interface goutte-air (Widjaja and Harris 2008). Cette dernière observation permet de prendre en compte l'effet Marangoni thermique dans des récents travaux de simulation.

Nous faisons remarquer que si l'hystérésis est très faible, le mode 1 ne sera pas très visible. C'est le mode 3 qui sera observé.

Pour des gouttes non mouillantes ( $\theta > 90^\circ$ ), l'évaporation a lieu à angle de contact constant (mode 2), le diamètre de contact étant décroissant. Picknett et Bexon (Picknett and Bexon 1977) montrent que  $V^{2/3}$  varie linéairement avec le temps, où  $V$  est le volume de la goutte. Birdi et col. (Birdi, Vu et al. 1989; Birdi and Vu 1993) confirment que le taux d'évaporation ne varie plus linéairement. McHale et col. (McHale, Rowan et al. 1998) et Erbil et Avci (Erbil and Avci 2002) montrent, dans ce mode d'évaporation que le diamètre de base varie en puissance 2 en fonction du temps.

Pour des surfaces super hydrophobes ( $\theta$  très élevé), les études sont moins nombreuses. Tan et col. (Tan, Zhang et al. 2007) ont développé un modèle original basé sur la géométrie de calotte sphérique et de calotte ellipsoïdale afin de décrire l'évaporation sur des surfaces super hydrophobes. Leur modèle est en bon accord avec les résultats expérimentaux, les meilleurs résultats étant obtenus avec le modèle de calotte ellipsoïdale.

Peu de travaux existent sur le mode 3 d'évaporation, le cas le plus général. Bourges-Monnier et Shanahan (Bourges-Monnier and Shanahan 1995) montrent que les 3 modes peuvent intervenir successivement au cours de l'évaporation d'une seule goutte mais que généralement, un des trois modes est prédominant sur l'ensemble du temps d'évaporation. Enfin, des résultats expérimentaux et théoriques ont été comparés par Dunn et col. (Dunn,

Wilson et al. 2008) sur l'évaporation d'une goutte sur un substrat à température ambiante. Leur modèle, basé sur les travaux de Deegan (Deegan, Bakajin et al. 2000), considère que l'évaporation est limitée par la diffusion de l'eau dans l'air ambiant et montrent un bon accord qualitatif avec les résultats expérimentaux.

### **3.2.3 Evaporation d'une goutte sur une surface chauffée**

Dans ce paragraphe, c'est l'évaporation d'une goutte posée sur une surface chauffée qui retient notre attention. En effet, l'évaporation ne se déroule plus à température ambiante, et des modifications de comportement par rapport au cas de l'évaporation à température ambiante ne sont pas à exclure.

De nombreuses techniques expérimentales sont utilisées pour suivre l'évaporation d'une goutte posée sur une surface. Cependant, ces techniques ne permettent pas de rendre compte de tous les phénomènes pouvant intervenir lors de l'évaporation de la goutte.

Anderson et Davis (Anderson and Davis 1995) ont développé un modèle mathématique qui suppose que la température du substrat est uniforme et constante. Leurs résultats de simulation sont en accord avec les mesures expérimentales. Pour poursuivre, Mollaret et col. (Mollaret, Sefiane et al. 2004) montrent que le volume d'une goutte varie linéairement avec le temps lorsque la goutte a un diamètre fixé. Cependant, pour de l'eau, si la température est supérieure à 80°C, la ligne de contact est systématiquement fixée, le démouillage (recul de la ligne de contact) n'existe plus. Ce phénomène s'explique en étudiant l'ensemble des forces au niveau de la ligne de contact. En effet, lorsque la température augmente, la tension de surface diminue REF, ce qui implique que l'effort de traction sur la ligne de contact diminue. C'est pourquoi, au dessus d'une température critique, la force de Young n'est plus assez grande pour contre balancer les effets d'adhésion liés à la rugosité. Ils montrent également deux comportements différents selon la nature de la surface (hydrophile ou hydrophobe), semblables aux comportements observés lors de l'évaporation à température ambiante.

Ruiz et Black (Ruiz and Black 2002) montrent numériquement que la prise en compte des mouvements fluides à l'intérieur de la goutte fournit une distribution de température différente de celle où seule la conduction est prise en compte. Ils montrent cependant une évolution du profil identique aux expériences. Plus récemment, Sefiane et Cameron (2006) (Sefiane and Cameron 2006) ont développé un modèle qui traite l'écoulement de fluide et les échanges de chaleur à l'intérieur de la goutte. De plus, leur modèle prend en compte l'humidité relative dans la phase gazeuse. Finalement, ils montrent que c'est la température du substrat qui a le plus d'effet sur le taux d'évaporation par rapport à l'humidité relative. Ils montrent que la prise en compte des effets surfaciques donne une description précise de l'évaporation d'une petite goutte (par rapport à la prise en compte de la gravité).

Nous remarquons que c'est principalement l'eau et quelques alcools qui sont généralement étudiés. Nous n'avons pas trouvé d'informations sur le DMSO.

### 3.2.4 Evaporation de plusieurs gouttes

Dans le cadre de nombreux procédés (procédé de synthèse supportée d'oligosaccharides, puce à ADN, impression jet d'encre), on peut être amené à faire évaporer plusieurs gouttes en même temps. Ces gouttes peuvent être plus ou moins éloignées les unes des autres. L'objectif de ce paragraphe est de décrire les principales études existantes sur ce sujet.

Plusieurs équipes de travail se sont intéressées expérimentalement à ce problème (Lacasta, Sokolov et al. 1998; Schäfle, Bechinger et al. 1999; Shimoda, Morii et al. 2003; Tolédano, Mettout et al. 2005). Certaines d'entre elles (Lacasta, Sokolov et al. 1998; Schäfle, Bechinger et al. 1999; Tolédano, Mettout et al. 2005) ont choisi de travailler dans une atmosphère saturée. Elles montrent que ce ne sont pas forcément les gouttes les plus proches des frontières ouvertes qui s'évaporent en premier. Il a été observé que les gouttes du centre peuvent s'évaporer en premier. Ils expliquent que ce phénomène est dû à une évaporation compétitive ou collaborative selon les cas entre les gouttes. La matière est échangée d'une goutte à une autre à travers la phase gazeuse.

Shimoda et col. (2003) (Shimoda, Morii et al. 2003) ont étudié l'éjection de gouttes de solutions de polymères électroluminescent (OLED) par un système piézo-électrique. Ils ont décrit qualitativement l'évaporation d'une matrice de goutte (figure 1-16). Ils expliquent que, pour une matrice de gouttes, la pression partielle du solvant entourant chaque goutte influence l'évaporation des gouttes voisines. La pression partielle du solvant a donc un rôle primordial dans l'évaporation des gouttes. Elle contrôle les conditions d'évaporation et par conséquent le profil et les propriétés du film obtenu résultant de l'évaporation d'une solution de polymère par exemple.

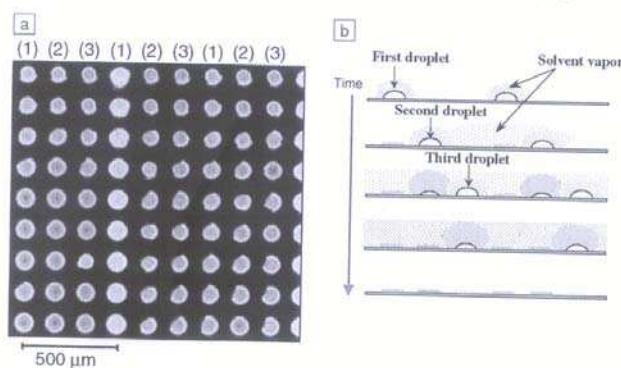


Figure 9. (a) Effect of the partial pressures of adjacent pre-deposited droplets on the photoluminescence of dried green-emitting polymers. (b) Schematic illustration of this phenomenon (see text for details).

Figure 1-16 : extrait de (Shimoda, Morii et al. 2003)



## Chapitre 1 : Problématique générale

Une étude numérique développée dans le travail de thèse de Darona-Frassy (Darona-Frassy 2008) étudie qualitativement une ligne de trois gouttes et montre que la goutte centrale s'évapore en dernier. Un autre cas, où une matrice 3\*3 est étudiée montre que l'évaporation se déroule en 3 étapes : les gouttes des coins s'évaporent en premier, puis celles des bords et finalement la goutte centrale en dernier. Ce phénomène est expliqué par la prise en compte de la vapeur du solvant dans l'air ambiant.

A ce jour, aucune donnée bibliographique n'a été trouvée sur l'influence de la distance entre gouttes. Dans la partie expérimentale de ce document, des réponses à ces questions seront apportées.

### **3.3 Formation de film de polymère**

Les techniques de dépôt de gouttes décrites précédemment peuvent être employées. Cependant, il est très important de connaître la viscosité des solutions à éjecter car les têtes d'éjection possèdent des plages de viscosité limitées de fonctionnement.

De nombreux domaines d'activité comme la micro-électronique, utilisent des films de polymères dans leurs procédés de fabrication. La plupart des études concernent l'étude de film recouvrant une grande surface (wafer de microélectronique). Les techniques employées sont le spin coating, le dip coating...

Dans cette partie, l'objectif est de comprendre les mécanismes de formation d'un film de polymère à partir de l'évaporation d'une goutte de solutions polymériques. Nous commençons par présenter des généralités, puis nous nous intéressons aux effets thermiques et aux effets de la concentration initiale en polymère de la goutte.

De façon générale, un polymère peut être dissous par plusieurs solvants distincts. Ces solvants, qui possèdent des propriétés physico-chimiques différentes (tension de surface, densité, température de cristallisation, température de fusion, viscosité...), ont une influence sur le phénomène d'évaporation et sur le film de polymère formé après évaporation du solvant. Par exemple, De Gans et Schubert (Gans and Schubert 2004) montrent expérimentalement que le choix d'un solvant volatil permet une évaporation rapide et la formation d'un film de polymère de type couronne. Le choix du solvant est donc primordial (Lim, Lee et al. 2008; Zhang, Yang et al. 2008).

### 3.3.1 Effet thermique

Sous l'effet du chauffage, on observe une évaporation du solvant. Lors de ce type d'expérience, plusieurs phénomènes peuvent apparaître. Le premier est l'effet Marangoni (Weh 2001). Celui-ci est caractérisé par un gradient de tension surfacique induit par un gradient thermique ou chimique à l'interface liquide-gaz. Ce gradient de surface provoque un écoulement interne en direction des bords de la goutte.

L'effet Marangoni est largement observé dans la nature et par de nombreux auteurs (Deegan, Bakajin et al. 1997; Deegan, Bakajin et al. 2000; Mori and Zaitsev 2004). L'exemple simple d'une tache de café (« coffee stain ») en est une illustration. Afin de mieux comprendre les phénomènes, certains auteurs (Adachi, Dimitrov et al. 1995; Fischer 2002) ont modélisé numériquement l'évaporation du solvant dans une goutte. Adachi et col. (Adachi, Dimitrov et al. 1995) proposent un modèle mathématique qui tient compte de la friction au voisinage de la ligne de contact lors de l'écoulement du fluide du centre de la goutte vers les bords. Ils montrent que les forces de frictions et de tension de surface à la ligne de contact sont en compétition et provoquent une oscillation de la goutte durant son séchage ce qui permet la formation de lignes concentriques (figure). En utilisant un modèle basé sur l'approximation de la lubrification, Fischer (Fischer 2002) montre qu'un écoulement dirigé vers la ligne de contact ou bien un écoulement dirigé vers le centre de la goutte peut être induit, selon la force motrice créée par l'évaporation. Si un écoulement dirigé vers les bords de la goutte est généré dans la goutte, le film final aura la forme d'une couronne, appelé également « coffee stain ». Inversement, un écoulement dirigé vers le centre de la goutte permettra d'obtenir un dépôt plus uniforme.

Un autre effet thermique peut apparaître lors de l'évaporation d'une goutte : l'effet de Bénard Rayleigh. Cet effet a pour origine les variations locales de masse volumique. On peut observer des mouvements convectifs se déplaçant des bords de la goutte jusqu'au centre de celle-ci (Fischer 2002). Dans le cadre de notre étude, les effets de gravité sont négligés, par conséquent, l'effet de Bénard Rayleigh n'interviendra pas.

Nous allons nous intéresser à l'origine de ces instabilités dans l'écoulement interne de la goutte au cours de l'évaporation. Elles peuvent être dues à un gradient thermique, à l'inhomogénéité de l'évaporation, à la formation d'une croûte...

Le travail de modélisation de Ozawa et al. (2005) (Ozawa, Nishitani et al. 2005) a concerné le processus d'évaporation d'une goutte de liquide pour former un film mince. Ils négligent l'effet Marangoni et supposent que le taux d'évaporation est constant et indépendant de la

forme de la goutte. Ils montrent alors que la forme du film final est principalement gouvernée par la concentration initiale en polymère de la solution plutôt que par le taux d'évaporation. On observe tout de même qu'une évaporation rapide favorise la formation du film type couronne (décrit plus précisément dans le paragraphe suivant).

### 3.3.2 Influence de la concentration

L'équipe de Latterini et col. (Latterini, Blossey et al. 1999) a montré la possibilité d'obtenir des films en forme de couronne à partir de l'évaporation de solutions de porphyrine. Pour cette étude, ils ont étudié expérimentalement l'influence de la concentration, la température du fluide et du substrat, de la pression extérieure et du solvant. Ils proposent un diagramme morphologique des dépôts en fonction de la concentration initiale et du temps d'évaporation. Si l'évaporation est très rapide, ou que la concentration initiale est faible, de faibles perturbations permettent la formation d'une couronne. Inversement, si l'évaporation est très lente, ou la concentration initiale très élevée, le système est principalement dominé par les effets visqueux et empêche la formation des couronnes.

Bormashenko et col. (2006) (Bormashenko, Pogreb et al. 2006) étudient l'influence de la concentration sur la création de motifs par évaporation d'un film sur des plaques de verre. L'épaisseur finale mesurée varie entre 250 et 2500 nm. Ils observent des motifs type cellule (Figure 1-17) dont la taille est une fonction linéaire croissante de la concentration. Deux types de cellules sont principalement observées : celle dont le centre est creux et celles dont le centre est bombé. Ce sont deux effets différents qui en sont les responsables. Le type « creux » provient de l'instabilité de Bénard Marangoni décrite dans le paragraphe précédent, et le type « bombé » a pour origine l'instabilité de Rayleigh Taylor.

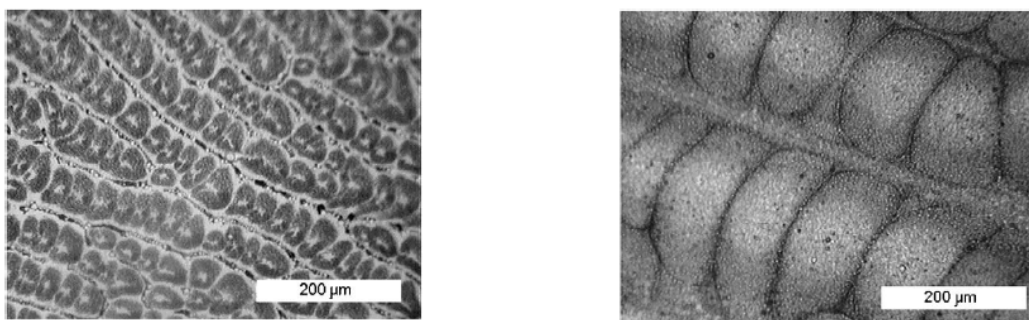
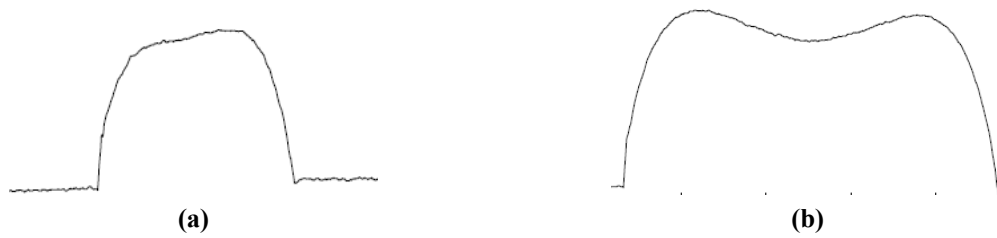


Figure 1-17: Film micro structuré. Extrait de(Bormashenko, Pogreb et al. 2006)

Les travaux de modélisation de Ozawa et al.(Ozawa, Nishitani et al. 2005) montrent l'influence de la concentration initiale de la goutte en polymère et du taux d'évaporation sur la forme finale du film de polymère. Ils montrent que le taux d'évaporation a une influence

moindre que la concentration initiale. Deux types de films sont obtenus qui sont schématisés sur la figure 1-18 : des calottes sphériques et des « coffee stain ».



**Figure 1-18 : (a) Calotte sphérique, (b) « coffee stain »**

Pour caractériser l'influence de la concentration, ils définissent  $c_0$  pour la concentration initiale et supposent que le fluide devient un gel à partir d'une concentration  $c_g$ . De plus, ils supposent une concentration homogène sur l'ensemble de la goutte durant l'évaporation du solvant ; ce qui est valable pour des films assez minces mais ne l'est plus dans le cas où une croûte se forme en surface (Gennes 2002).

Des travaux expérimentaux de Fukai et al. (2006) (Fukai, Ishizuka et al. 2006) ont également étudié l'influence de la concentration sur le processus de séchage de la goutte. Pour cela, ils ont utilisé un éjecteur de diamètre 50  $\mu\text{m}$  qui a permis de former des gouttes d'un diamètre inférieur à 100  $\mu\text{m}$  avec une solution de xylène/polystyrène. Comme dans l'étude de Ozawa (Ozawa, Nishitani et al. 2005), la calotte sphérique est obtenue pour une concentration faible (0,5% wt) tandis que la « tâche de café » est obtenue pour une concentration plus élevée (3 % wt).

Pour compléter les travaux de De Gennes (2002) (Gennes 2002), Okuzono et col. (2006) (Okuzono, Ozawa et al. 2006) proposent un modèle simplifié de la formation d'une croûte par évaporation du solvant dans une solution polymérique en utilisant l'équation de la diffusion en une dimension. Il détermine un critère pour la formation de la croûte par la relation :

$$Pe > \frac{\phi_g - \phi_0}{(1 - \phi_0)\phi_0} \quad (0.1)$$

Où  $Pe = h_0 J / D$  est le nombre de Peclet,  $\phi_g$  et  $\phi_0$  les concentrations de gélification et initiale,  $h_0$  la hauteur initiale,  $J$  le taux d'évaporation et  $D$  le coefficient de diffusion.

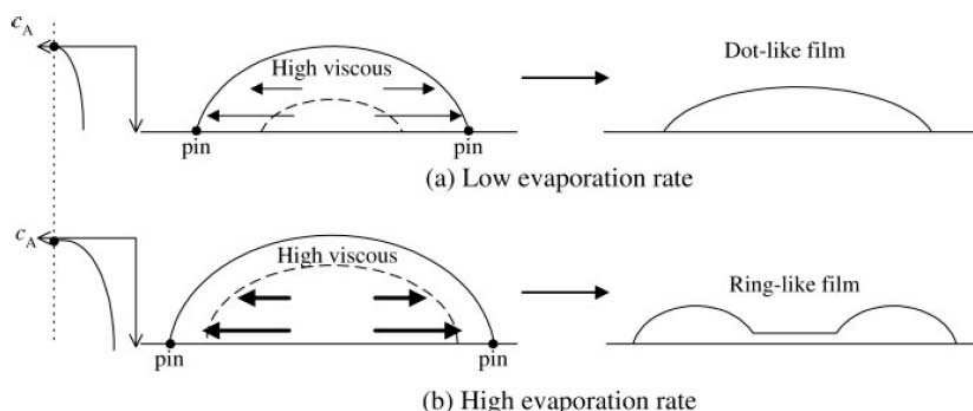
Des travaux de Catherine Allain et col. (Parisse and Allain 1997; Pauchard and Allain 2003; Pauchard and Allain 2003; Gorand, Pauchard et al. 2004) s'intéressent à l'évaporation de liquide complexe (solution de polymère, suspension colloïdale) à température ambiante. Ils

montrent comment normaliser les courbes en prenant garde au choix de la longueur caractéristique et du temps caractéristique. De plus, lors de l'évaporation de ces solutions, une croute rigide (gélifiée ou vitreuse) peut se former à la surface de la goutte et subir une instabilité de flambement (ce qui explique les profils obtenus dans leurs expériences). Ils montrent également que des instabilités secondaires (qui dépendent du taux d'évaporation, de l'angle de contact) peuvent apparaître. Un travail récent (Gorand, Pauchard et al. 2004) montre l'importance de l'angle de contact initial. En effet, différentes formes sont obtenues : calotte sphérique, chapeau mexicain, « coffee stain ».

### 3.3.3 Description des principales études

Petsi et Burganos (2006) (Petsi and Burganos 2006) ont étudié théoriquement l'écoulement à l'intérieur d'une goutte qui s'évapore pour des substrats hydrophile ou hydrophobe. Dans le cas d'une surface hydrophile, ils montrent que l'écoulement est dirigé vers les bords de la goutte lorsque la ligne de contact est piégée, ce qui peut engendrer un « coffee stain ». Lorsque la ligne de contact n'est pas fixée, l'écoulement généré est dans le sens opposé. Pour des surfaces suffisamment hydrophobes, l'écoulement est dirigé vers l'extérieur quelque soit la nature de la ligne de contact (fixée ou non).

Kaneda et al. (2007)(Kaneda, Ishizuka et al. 2007) ont étudié la formation de film de polystyrène à partir d'une solution de polystyrène/ xylène de concentration massique comprise entre 0.5 et 3%. Comme dans notre étude, ils utilisent une tête d'éjection pour déposer les gouttes sur le substrat mais n'utilisent pas de plaque chauffante. Ils déterminent la forme du film en fonction du temps caractéristique de coinçage de la goutte. La figure 1-19 représente schématiquement le mode d'obtention de calotte sphérique et d'un « coffee stain ».



**Figure 1-19 : Représentation schématique de l'obtention d'un « coffee stain » et d'une calotte sphérique. Extrait de (Kaneda, Ishizuka et al. 2007)**

Widjaja et Harris 2008 (Widjaja and Harris 2008; Widjaja and Harris 2008) ont étudié numériquement l'évaporation de goutte. Ils montrent que l'écoulement à l'intérieur de la goutte est influencé par le profil du flux d'évaporation le long de l'interface goutte-air. De plus, leur modèle numérique permet de prédire le profil du film obtenu après évaporation du solvant. Ces profils sont en accord avec des mesures expérimentales faites.

Kaneda et al. (2008) (Kaneda, Hyakuta et al. 2008) ont étudié expérimentalement l'évaporation de gouttes de solutions de polymères. Ils montrent que le taux d'évaporation par unité de surface est indépendant de la concentration initiale en soluté jusqu'à ce que la ligne de contact soit coincée. Aussi, la concentration moyenne au bord de la ligne de contact croît quand la concentration initiale en soluté augmente. Ils décrivent également le type d'écoulement présent à l'intérieur de la goutte.

Des techniques ne nécessitant pas de caméra ont été aussi développées comme l'utilisation d'une microbalance par Zhuang et col. 2008 (Zhuang, Lu et al. 2008).

Li et al. (2008) (Li, Leo et al. 2008) ont étudié la formation de films de nanoparticules d'argent par évaporation du solvant. Ils montrent que la température de chauffage a une influence sur le film final (figure 1-20) et définissent une température critique en dessous de laquelle une calotte est formée et au dessus de laquelle apparaît un « coffee stain ».

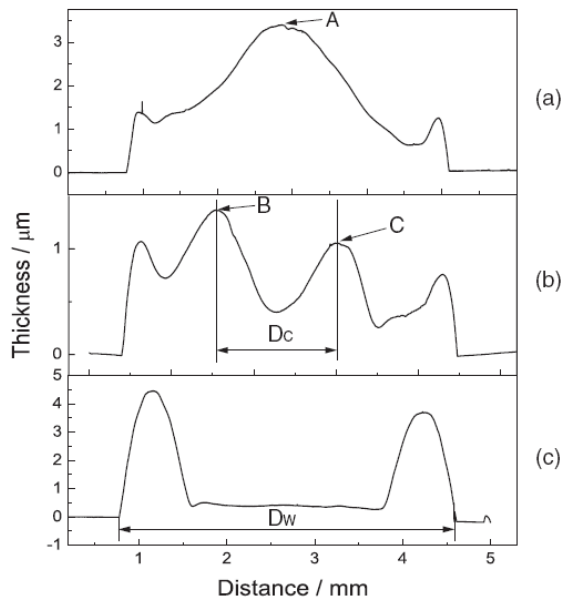


Fig. 2. Cross-sectional profiles from 2.5  $\mu\text{L}$  ethanol droplets containing 30 nm silver nanoparticles (5 wt %) dried at different temperatures: (a) 30, (b) 35, and (c) 60 °C.

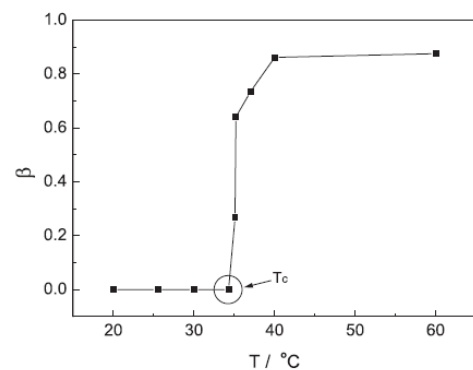


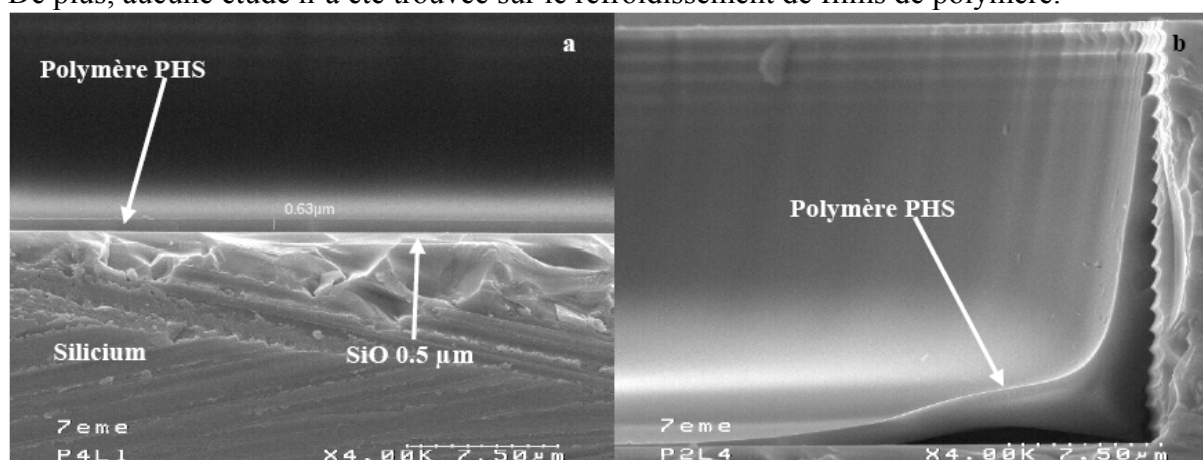
Fig. 4. Parameter  $\beta$  vs drying temperature  $T$  curve from dried 2.5  $\mu\text{L}$  ethanol droplets containing 30 nm silver nanoparticles (5 wt %) from 20 to 60 °C, where  $\beta = D_c/D_w$ .

**Figure 1-20 : Figure extraite de (Li, Leo et al. 2008). Quand  $D_c/D_w$  est proche de 1 on a un « coffee stain » et tandis que si  $D_c/D_w$  est proche de 0, une calotte sphérique est obtenue ( $D_c$  est la distance séparant les 2 pics et  $D_w$  est le diamètre de base).**

### 3.4 Refroidissement

Au cours du travail de thèse de Damien Vadillo (Vadillo 2007), il a été montré que lors de la formation du film de polymère par évaporation du solvant dans les cuvettes, le polymère se concentre au niveau des parois de la cuvette (figure 1-21). Au centre de la cuvette, l'épaisseur est très faible et peut être insuffisante pour correctement protéger le site. Lors de la synthèse de l'ADN à température ambiante, des fissures sont apparues, ce qui montre que le film protecteur est dégradé et ne remplit plus son rôle protecteur. Dans le travail de Vadillo, aucune expérience de refroidissement n'a été réalisée, mais il montre qu'à température ambiante, des défauts apparaissent dans le film. On peut raisonnablement supposer que le refroidissement va engendrer une dégradation plus importante du film.

De plus, aucune étude n'a été trouvée sur le refroidissement de films de polymère.



**Figure 1-21 : Image au microscope électronique à balayage Philips XL 40 d'une cuvette (avec matériau hydrophobe sur les parois) dans laquelle deux gouttes de DMSO + 5% de PHS ont été déposées.**

**Visualisation (a) au centre et (b) au bord de la cuvette. Extrait de (Vadillo 2007).**

#### **4. Objectifs de ce travail de thèse**

L'objectif principal de cette thèse est la fabrication d'une puce à oligosaccharides par la technique de synthèse supportée. Pour ce faire, nous allons étudier expérimentalement cette technique de fabrication. Le procédé de fabrication de la bio-puce est illustré dans la figure 1-22. Un second objectif de ce travail de thèse est la réalisation d'un modèle numérique propre à l'évaporation de gouttes de solutions polymériques.

Dans un premier temps, nous présentons dans le chapitre 2 l'ensemble des techniques et des moyens expérimentaux que nous utiliserons pour ce travail telle que les techniques de caractérisation des polymères bruts, de caractérisation des solutions de polymères. Nous nous intéresserons également à l'éjection de goutte par un dispositif piézo-électrique qui nous permettra de former des gouttes de très faible volume. Pour donner un ordre d'idée, les gouttes ont un diamètre en vol d'environ 85 $\mu$ m. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous présentons les bancs expérimentaux que nous avons développés spécifiquement pour ce travail : dispositif d'éjection et de refroidissement. Enfin, dans la troisième partie de ce chapitre, la fabrication des puces et les puces obtenues sont détaillées.

Ensuite, le chapitre 3 est consacré à la modélisation de l'évaporation d'une goutte de solution polymérique sur une surface chauffée. Dans un premier temps, un modèle d'évaporation de goutte de solvant pur sera présenté. Ce modèle repose sur la méthode de la lubrification qui sera détaillé. Pour prendre en compte le polymère dans une goutte, nous avons adapté le modèle de hauteur de résine développé par Schwartz (Schwartz, Roy et al. 2001) pour des films de solutions polymériques. Des premières validations de notre modèle seront également présentées.

Le chapitre 4 est entièrement consacré à l'étude expérimentale et numérique de l'évaporation d'une goutte de solvant pur. Au cours de l'étude bibliographique présentée dans ce chapitre, nous avons remarqué que c'est un domaine très étudié mais loin d'être clos. Nous allons étudier un solvant qui jusqu'à présent ne l'a jamais été, le DMSO. Trois types de surfaces, homogène hydrophile, homogène hydrophobe, et structurée hydrophile/hydrophobe vont être étudiés. La principale nouveauté réside dans l'étude d'une surface structurée. Des réponses seront apportées sur l'influence de la discontinuité de la mouillabilité de surface sur l'évaporation. Une ligne de gouttes sera également étudiée afin de déterminer l'influence



## Chapitre 1 : Problématique générale

d'une goutte sur ses voisines. Et finalement, des comparaisons avec le modèle numérique seront faites.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre est consacré à l'étude de la formation et du refroidissement de film de polymère. Nous décrirons la formation de deux types de films : les calottes sphériques et les « coffee stain » sur les trois surfaces qui nous intéressent (hydrophile, hydrophobe, structurée hydrophile/hydrophobe). Des caractérisations morphologiques des films de polymère seront également réalisées. Dans la mesure du possible, les résultats expérimentaux seront comparés aux résultats de simulation numérique. Finalement, le refroidissement de film de polymère sera présenté et une comparaison entre les puces planes, que nous utilisons dans ce travail, et les puces type cuvette sera réalisé.

Il faut remarquer que par rapport aux travaux précédents (Vadillo 2007; Yamasaki, Hara et al. 2007), nous utilisons une puce plane et non plus une puce type cuvette.

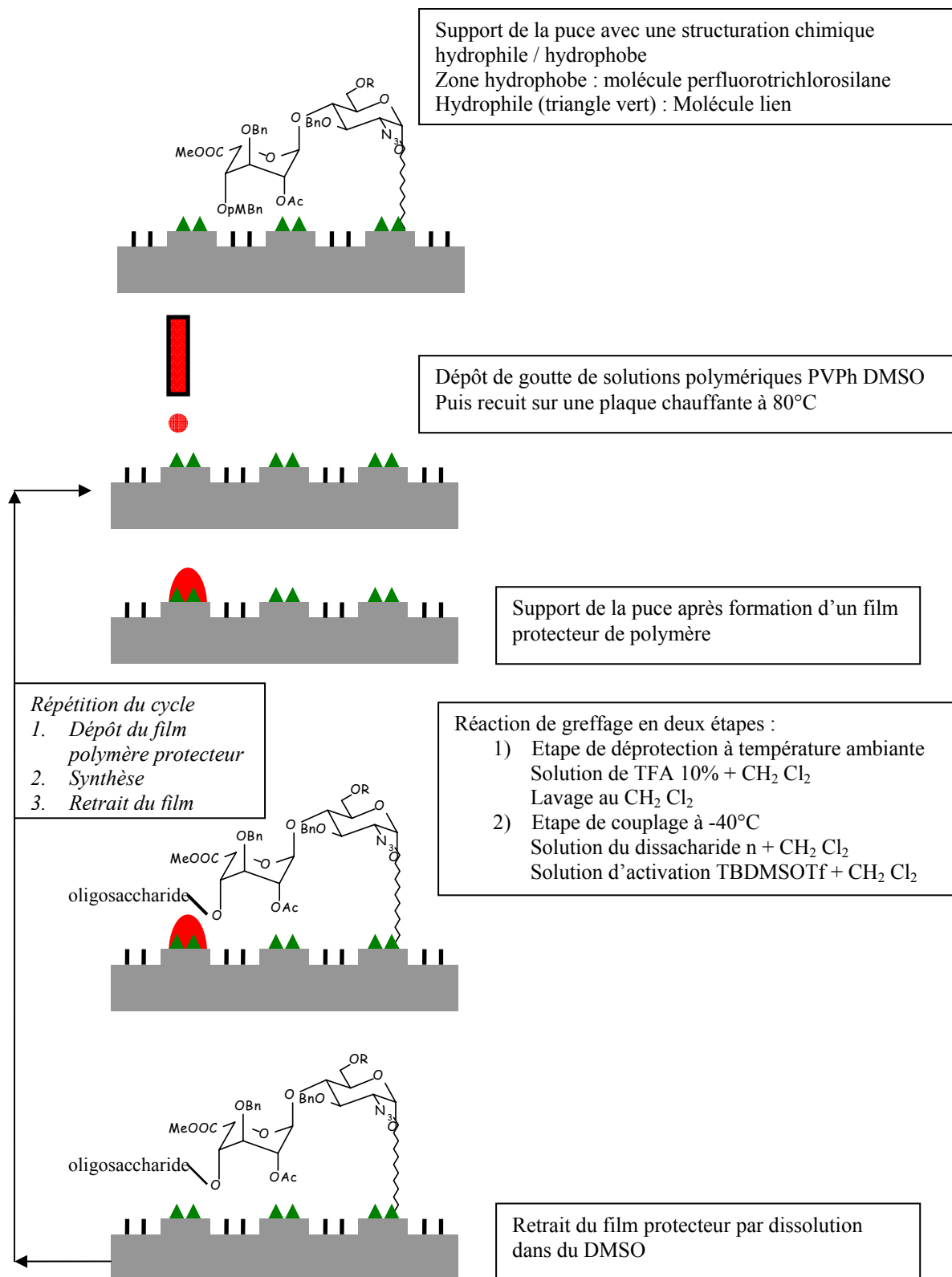


Figure 1-22 : Procédé de fabrication d'une puce à oligosaccharides par synthèse supportée et protection avec un film de polymère

A partir du support de la puce fonctionnalisée par des zones hydrophobes et des zones hydrophiles où le greffage est réalisé, un premier dépôt de solution polymérique est réalisé sur des sites choisis sélectivement. La puce est ensuite chauffée à 80°C pour évaporer le solvant de la solution polymérique et former finalement le film de polymère. La première réaction de greffage d'un monosaccharide est alors effectuée sur les sites non protégés (*i.e.* non recouverts par un film de polymère). Sur les sites protégés, le greffage ne peut avoir lieu. Après cette première réaction de greffage, tous les films protecteurs sont retirés par dissolution. Une nouvelle étape de masquage et de recuit est réalisée, la seconde réaction de greffage peut alors être réalisée. Les étapes de dissolution, masquage, recuit et greffage sont répétées jusqu'à ce que les sondes de la bio-puce soient complètes.

## Chapitre 2 Matériels et techniques expérimentales

*Dans ce chapitre, nous présentons les matériels et les techniques expérimentales utilisés dans ce travail. Les techniques d'analyse associée aux différentes méthodes sont également décrites. Nous commencerons par décrire les techniques de caractérisation des polymères et des solutions polymériques : l'analyse enthalpique différentielle (DSC), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la mesure de viscosité, les tests d'éjection. Ensuite, nous décrivons les dispositifs expérimentaux développés au cours de ce travail de thèse. Enfin, le procédé de fabrication du support de la bio-puce est exposé.*

## 1. Caractérisation physique des polymères et des solutions polymériques

Au cours du procédé de fabrication d'une puce à oligosaccharide par synthèse supportée et masquage par un film de polymère, le polymère est un élément clé. Pour la puce à ADN, c'est le polyvinylphénol (PVPh) qui a été choisi sur des critères (Kuroiwa, Obara et al. 2004). Il est insoluble dans le dichlorométhane, et a déjà été utilisé pour la Gemkey™ et pour les puces à oligosaccharides « 1<sup>er</sup> génération » en géométrie de puce cuvette.

### 1.1 Choix des polymères et caractéristiques commerciales

Nous avons choisi des polymères disponibles dans le commerce. Le tableau 2-1 résume leurs principales caractéristiques données par le fournisseur.

Polymère	Fabricant	Masse molaire moyenne (g/mol)	Température de transition vitreuse (Tg °C)	Température de fusion (°C)	Apparence
PVPH	Sigma-Aldrich	20 000	170	-	Poudre
PIB	BASF	85 000	-76	-	Gel transparent
PVDF	Sigma-Aldrich	275 000	-38	159 - 165	Blanc - transparent
PEG	Sigma-Aldrich	8 000			En solution dans de l'eau
PMA	Sigma-Aldrich	30 000			En solution dans du toluène

Tableau 2-1 : Liste des polymères commerciaux et leurs caractéristiques

### 1.2 Test de solubilité

La synthèse de l'oligosaccharide est réalisée dans du dichlorométhane (DCM). La première des contraintes dans le choix du polymère protecteur est donc l'insolubilité dans le dichlorométhane. Une étude sur la solubilisation de polymères dans les solvants classiques de la chimie (DiMéthylSulfOxyde [DMSO], Toluène, DCM, DiméthylFormamide [DMF] et l'eau) a été réalisée.

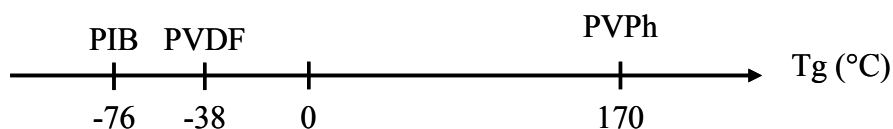
Le principe de l'étude est de diluer les mélanges polymères-solvants jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Dans le cas où le polymère est insoluble dans un solvant, les concentrations massiques minimales atteintes étaient de l'ordre de 0.01%. Le tableau 2-2 résume les polymères et les solvants testés en fonction de leur solubilité ou insolubilité.

	DMSO	DCM	Toluène	DMF
PVPh	S	I	I	S
PIB	I	I	S	I
PVDF	S	I	I	S
PEG	I	S	I	I
PMA	S	S	S	S

**Tableau 2-2 : Résumé des tests de solubilité : S Soluble, I insoluble**

L'ensemble de ce travail a été réalisé à température ambiante sauf pour le PVDF. Par exemple, Nous avons réalisé le mélange PVDF DMSO à 80°C dans un bain à ultrason. Avec ce protocole, quelques heures suffisent à dissoudre complètement le PVDF (Lin, Chang et al. 2006; Jee, Lee et al. 2007).

Cette étude a permis de mettre en évidence deux nouveaux polymères supplémentaires susceptibles d'être utilisés pour la synthèse supportée des oligosaccharides : le polyisobutylene (PIB) et le Polyvinylidifluoré (PVDF). Le PVPh, polymère utilisé dans la fabrication de la puce à ADN Gemkey™, est également considéré. Les polymères solubles dans le dichlorométhane ne sont pas retenus. La figure 2-1 présente les trois polymères retenus, classés par température de transition vitreuse.



**Figure 2-1: Classement des polymères par température de transition vitreuse**

### 1.3 Caractérisation thermique des polymères

Pour connaître les caractéristiques précises des polymères commerciaux, deux caractérisations thermiques ont été réalisées : l'analyse thermo-gravimétrique (ATG) et la calorimétrie enthalpique différentielle (DSC).

#### 1.3.1 Généralités

##### 1.3.1.1 Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

Une analyse thermogravimétrique permet de mesurer la masse d'un matériau en fonction de la température. Les informations obtenues renseignent sur la stabilité du matériau. Cette mesure permet d'évaluer la quantité de solvant résiduel présent dans un matériau (dans notre cas, les matériaux testés sont des polymères), les températures de décomposition et de dégradation.

## Chapitre 2 : Matériels et techniques expérimentales

Un appareil d'analyse thermo gravimétrique est composé d'un four (source de chaleur), d'une microbalance (suivi de masse), d'un thermocouple (mesure de la température) et d'un ordinateur (contrôle et enregistrement des données).

L'appareil utilisé est le TGA 2950 de TA instruments. Il nécessite une masse minimale d'échantillon d'environ 0,1mg, et possède une précision à 0,1°C. Il peut atteindre la température maximale de 500°C. Dans notre cas, la vitesse de chauffage a été fixée à 10°C/min pour l'ensemble des essais (figure 2-2).

### *1.3.1.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)*

La calorimétrie différentielle à balayage permet de réaliser une caractérisation thermique des matériaux. Nous déterminons, grâce à cette méthode, les températures de transitions vitreuses ( $T_g$ ) des polymères, les températures de fusion et cristallisation ainsi que les enthalpies de réaction (réticulation par exemple). Le principe de fonctionnement est basé sur la mesure de la différence des flux de chaleur émis ou reçus entre un échantillon et une référence.

La DSC modulé (MDSC), qui correspond à une rampe de température linéaire à laquelle une variation sinusoïdale est superposée (figure 2-2), permet de décomposer le flux de chaleur deux parties :

- Le flux réversible qui correspond à des événements de type transition vitreuse ou fusion ;
- Le flux irréversible qui peut correspondre à une cristallisation à froid, polymérisation, décomposition, relaxation des contraintes...

Dans le cadre des essais réalisés, l'appareil utilisé est le DSC 2920 de TA instruments et permet d'étudier une gamme de température comprise entre -60°C et 400°C. La vitesse moyenne de chauffage a été fixée à 5°C/min avec une modulation à  $\pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$  et une période de 60 secondes.

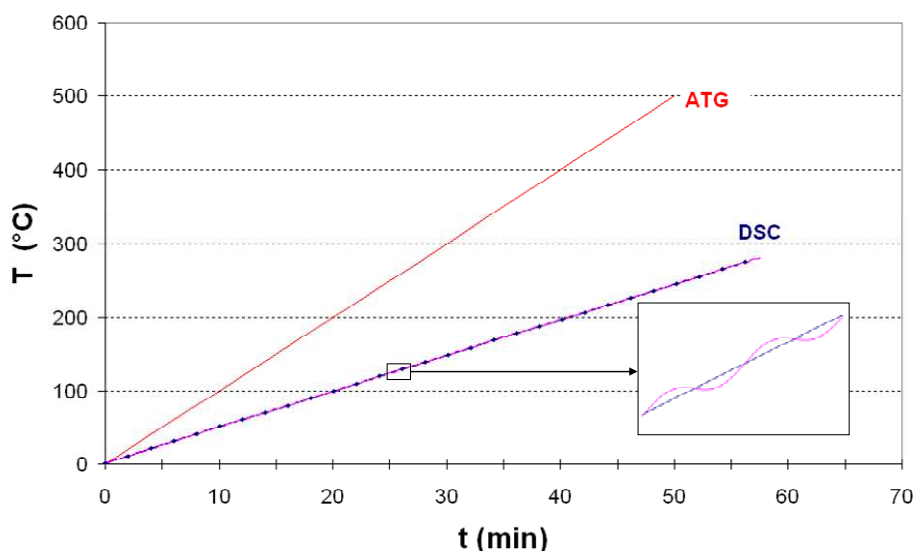


Figure 2-2 : Rampe de température des caractérisations par ATG et DSC

### 1.3.2 Polymères commerciaux bruts

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux polymères bruts commerciaux. Depuis leur achat, ils n'ont subi aucune modification.

A partir de la figure 2-3 où est représentée l'évolution de la masse d'un échantillon de polymère en fonction du temps, nous observons, pour le PVPh, une légère perte de masse (3%) entre 50 et 80°C et une dégradation du polymère à partir de 300°C. Pour le PIB et le PVDF, nous observons une très bonne stabilité jusqu'à plus de 300°C, la dégradation n'ayant lieu respectivement qu'à partir de 330 et 440°C.

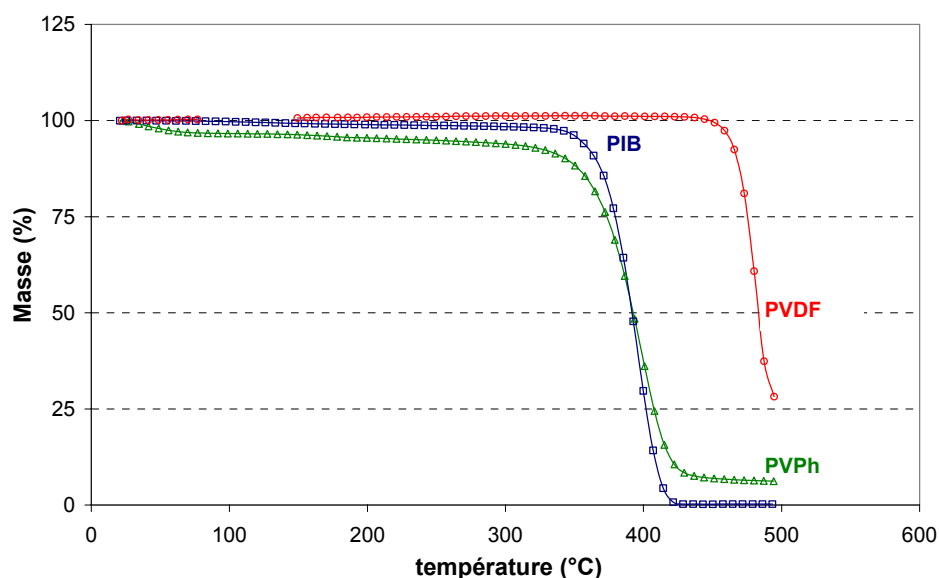


Figure 2-3: Caractérisation ATG du PVPh, PVDF et PIB

Les mesures réalisées par DSC (figure 2-4) ne permettent pas de déterminer la température de transition vitreuse du PIB et PVDF. En effet, elle est respectivement estimée d'après les



## Chapitre 2 : Matériels et techniques expérimentales

données commerciales à  $-76^{\circ}\text{C}$  et  $-42^{\circ}\text{C}$ , ce qui est inférieure aux capacités de l'appareil de mesure. De plus, le PIB ne présente pas de variation (absence de pic et de variation importante), il est donc bien amorphe (Tobolsky and Catsiff 1956). Le PVDF possède une température de fusion évaluée à  $153^{\circ}\text{C}$  (pic endothermique), ce qui est en accord avec des travaux déjà réalisés ( $169^{\circ}\text{C}$ ) (Larfage 2004). Le PVPh apparaît bien amorphe et sa température de transition vitreuse est évaluée à  $170^{\circ}\text{C}$ .

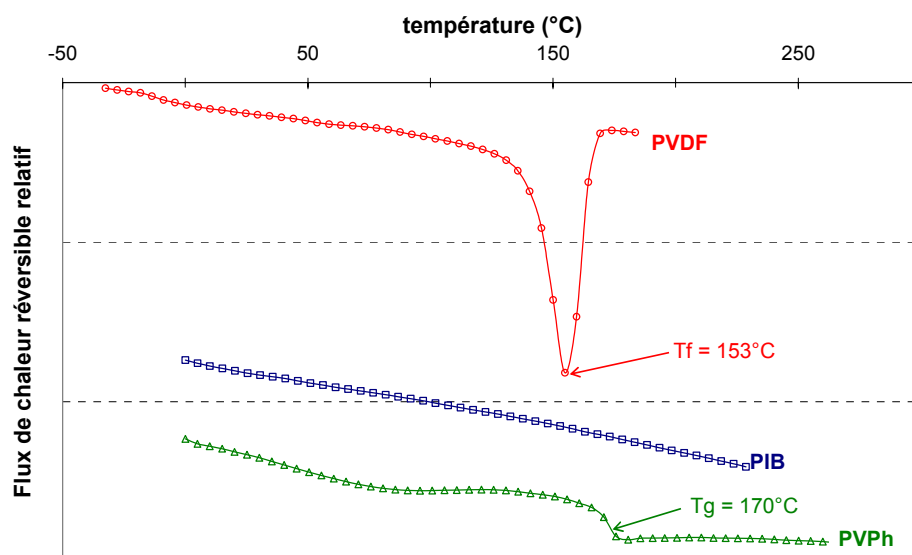


Figure 2-4: Caractérisation DSC - Signal réversible

Le tableau 2-3 résume les caractéristiques obtenues pour les trois polymères de l'étude.

Polymère	Tg (°C)	Tf (°C)
PVPh	170	-
PIB	< - 40	-
PVDF	< - 40	153

Tableau 2-3: Résumé des résultats DSC des polymères commerciaux

### 1.3.3 Polymères dissous puis recuit

Dans ce paragraphe, les résultats présentés concernent les mêmes polymères que précédemment à une différence près. En effet, ils ont été dissous dans du DMSO puis recuit sur une plaque chaude à  $80^{\circ}\text{C}$  pendant 15 minutes. Cet essai a pour objectif de déterminer la présence de solvant résiduel. La courbe ATG (figure 2-5) du PVDF dissout initialement dans du DMSO montre qu'après évaporation, il n'y a plus de solvant. En effet, la dégradation du matériau (perte de masse) a lieu à la même température que celle du PVDF brut.

Dans le cas du PVPh initialement dissout dans du DMSO, nous observons une importante perte de masse entre  $100$  et  $200^{\circ}\text{C}$ . Cette observation se justifie par une présence de solvant résiduel (DMSO) dont la température de vaporisation est  $189^{\circ}\text{C}$ .

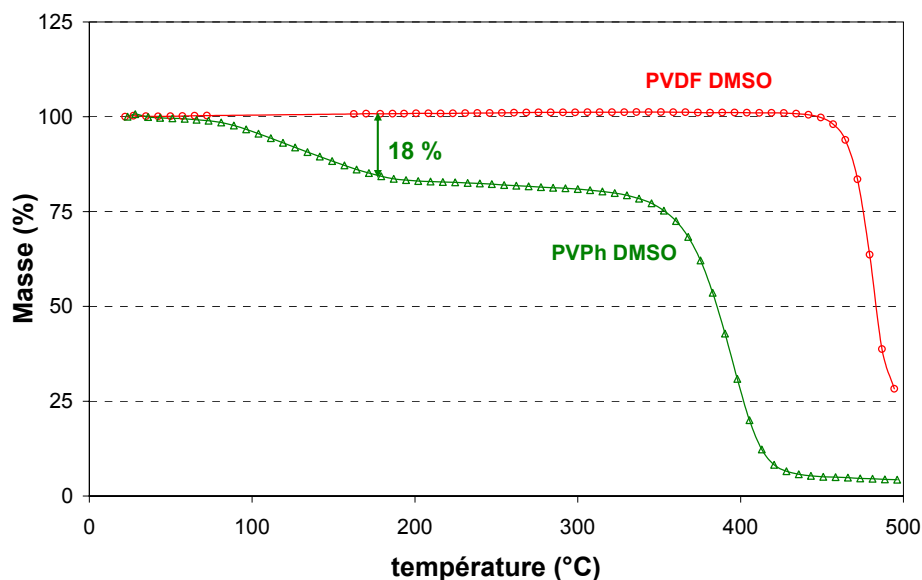


Figure 2-5: Courbe ATG, PVPh et PVDF dissous puis recuit

De plus, l'analyse de la courbe DSC du PVPh dissous puis recuit (Figure 2-6) montre que la température de transition vitreuse a diminué. Pour le polymère seul, la température de transition vitreuse est 189°C, et après avoir été dissous puis recuit, la température de transition vitreuse est égale à 110°C. Ce comportement a déjà été observé dans le cas de gels aqueux (Fornasiero, Ung et al. 2005).

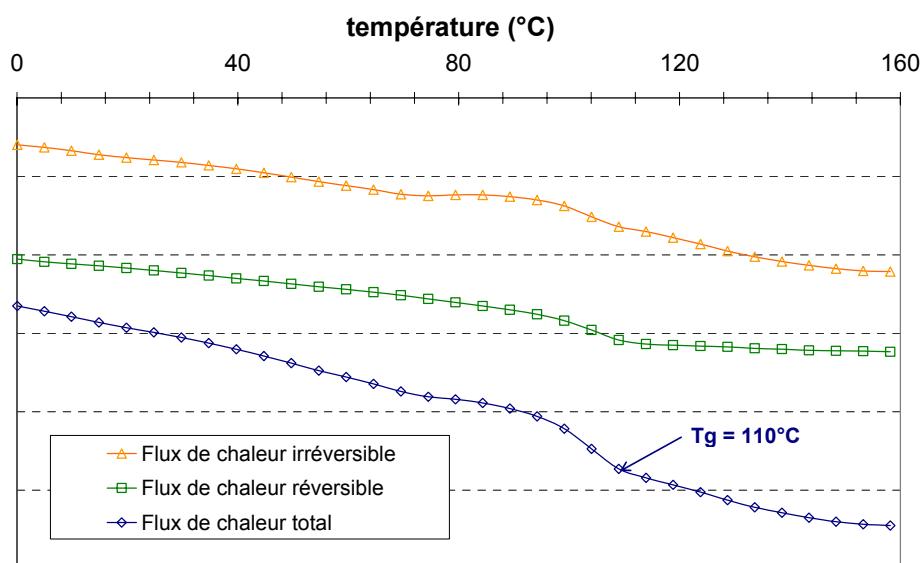


Figure 2-6: Courbe DSC: PVPh dissous puis recuit

### 1.3.4 Conclusion

Les essais d'analyse thermogravimétrique et d'enthalpie différentielle ont permis de déterminer les températures de transition de nos polymères, d'évaluer leur tenue à la dégradation en fonction de la température et de déterminer l'influence de la présence de solvant résiduel sur la température de transition vitreuse, en cas d'évaporation incomplète. A présent, nous sommes certains que les polymères sont stables dans les conditions de notre

travail. Le PVPh, qui est le polymère qui se dégrade le plus tôt, est détérioré à partir de 300°C, température bien supérieure à celle de notre étude. Nous connaissons également leurs températures de transition. Le PVPh brut a une température de transition vitreuse de 170°C et quand il est dissous puis recuit, la température de transition vitreuse est égale à 110°C. Nous faisons remarquer qu'il y avait du solvant qui résiduel dans ce deuxième cas, évalué à 18% de la masse initiale. Enfin, les températures de transition vitreuse du PIB et du PVDF n'ont pas pu être mesurées car elles sont inférieures aux capacités de l'appareil de mesure. Le tableau 2-4 présente l'ensemble ces résultats.

Polymère	Masse molaire moyenne (g/mol)	Polymères bruts			Polymère dissous puis recuit
		Température de transition vitreuse (Tg °C)	Température de fusion (°C)	Température de dégradation (°C)	Température de transition vitreuse (Tg °C)
PVPH	20 000	170	-	300	110
PIB	85 000	< - 40	-	330	< - 40
PVDF	275 000	< - 40	153	440	< - 40

Tableau 2-4 : Résultats des caractérisations thermiques du PVPh, PIB et PVDF

## 1.4 Caractérisation rhéologique des solutions polymériques

Pour cette caractérisation rhéologique, les trois polymères retenus pour l'étude sont dissous dans leurs solvants respectifs. Les 3 solutions sont notées comme :

- PVPh 20 000 DMSO est une solution de PVPh de masse molaire moyenne 20 000 g/mol dans du DMSO ;
- PVDF 275 000 DMSO est une solution de PVDF de masse molaire moyenne 275 000 g/mol dans du DMSO ;
- PIB 85 000 Toluène est une solution de PIB de masse molaire moyenne 85 000 g/mol dans du toluène.

### 1.4.1 Principe de mesure

Pour déterminer le comportement des solutions de polymères en fonction du taux de cisaillement, des mesures de rhéologie rotative ont été effectuées.

Les essais ont été faits sur un appareil Physica MCR 300 (figure 2-7) avec une géométrie plan/plan (figure 2-8), un espacement de 0.5mm et une température fixée à 22°C. La gamme de cisaillement étudiée est comprise entre 10 et 10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>.

Dans la configuration de la figure 2-8, le taux de cisaillement est défini par  $\dot{\gamma} = \frac{wh}{r}$  avec :

- w : la vitesse angulaire (rad/s) ;
- h : l'épaisseur de fluide cisailé ;

## Chapitre 2 : Matériels et techniques expérimentales

- $r$  : rayon des disques.

La viscosité d'un fluide newtonien s'écrit alors :

$$\mu = \frac{2hM}{\pi R^4 \omega} \quad (0.2)$$

Où  $M$  est le couple mesuré et  $R$  le rayon du disque.



Figure 2-7: Physica MCR 300

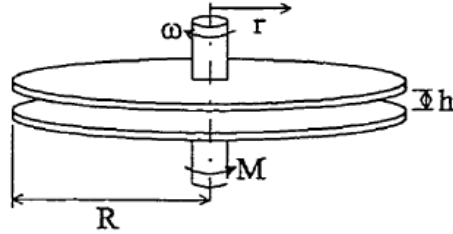


Figure 2-8: Géométrie plan/plan

La concentration massique  $C_m$  est défini par :

$$C_m = \frac{m_p}{m_p + m_s} \quad (0.3)$$

où  $m_p$  est la masse de polymère et  $m_s$  la masse de solvant.

### 1.4.2 Résultats

#### 1.4.2.1 Courbes d'écoulement

Nous observons que les trois solutions ont un comportement newtonien (ou quasi newtonien) dans la gamme de cisaillement étudié comprise entre 10 et 1000  $s^{-1}$ . En effet, nous observons sur les courbes d'écoulement des solutions de PVPh-DMSO (figure 2-9), PIB Toluène (figure 2-10) et PVDF DMSO (figure 2-11) que la viscosité est indépendante du taux de cisaillement. Dans le cas de la solution de PIB Toluène, le comportement est quasi newtonien et les légères variations observées s'expliquent par le fait que le toluène est un solvant très volatil. Une perte de masse peut avoir lieu, et une croute peut aussi se former au niveau du ménisque, tout ceci perturbant les mesures. Ces mesures ont été complétées par des essais au Laboratoire de Rhéologie de Grenoble, et tous les résultats concordent.

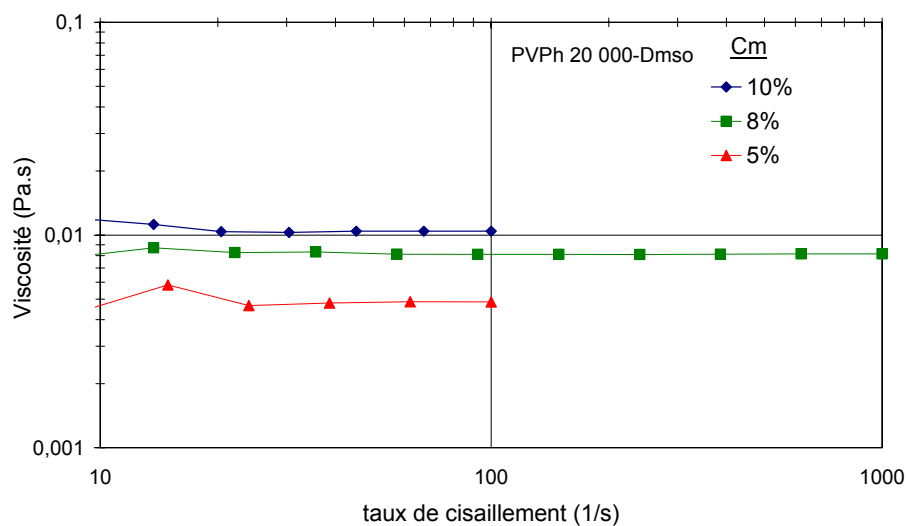


Figure 2-9: Courbe d'écoulement d'une solution de PVPh DMSO

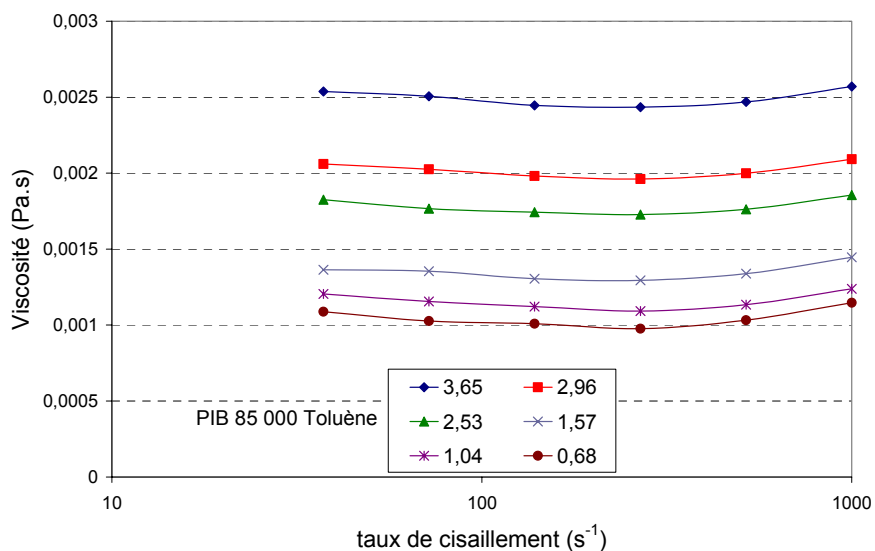


Figure 2-10: Courbe d'écoulement d'une solution de PIB Toluène

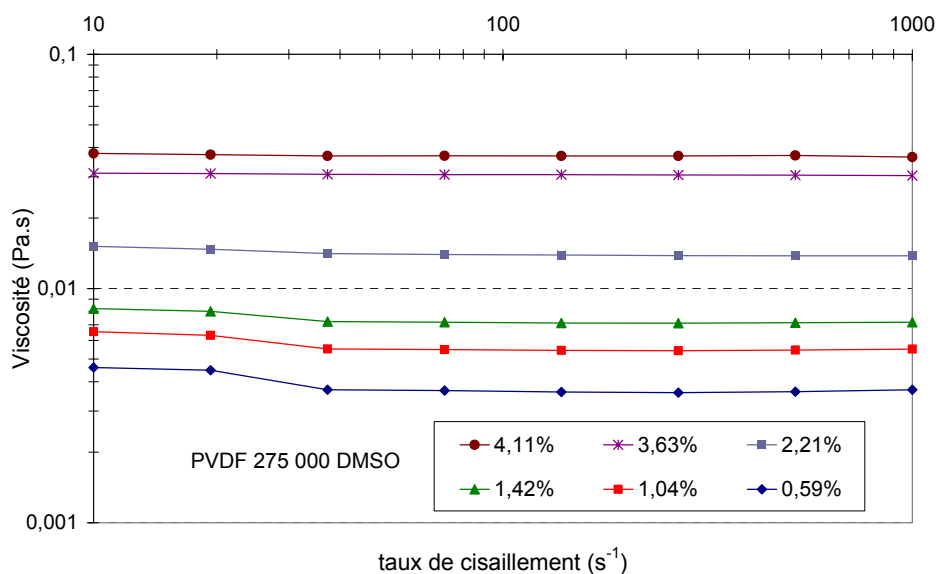


Figure 2-11: Courbe d'écoulement d'une solution de PVDF DMSO

### 1.4.2.2 Influence de la masse molaire

En raison des contraintes d'éjectabilité décrites dans le paragraphe suivant (1.4), plusieurs masses molaires ont été testées pour le PIB (figure 2-12) et le PVDF (figure 2-13).

Le PIB a été testé avec une masse de 85 000 g/mol et 500 000 g/mol (soit un rapport d'environ 5.9). Nous observons très clairement une baisse de la viscosité de cisaillement avec la baisse de la masse molaire, conformément aux prédictions qualitatives de Mark-Houwink .

Dans le cas du PVDF, les masses testées sont 275 000 g/mol et 534 000 g/mol (soit un facteur 1.9), la valeur des viscosités varient peu, et l'influence de la masse moléculaire est moindre que dans le cas du PIB.

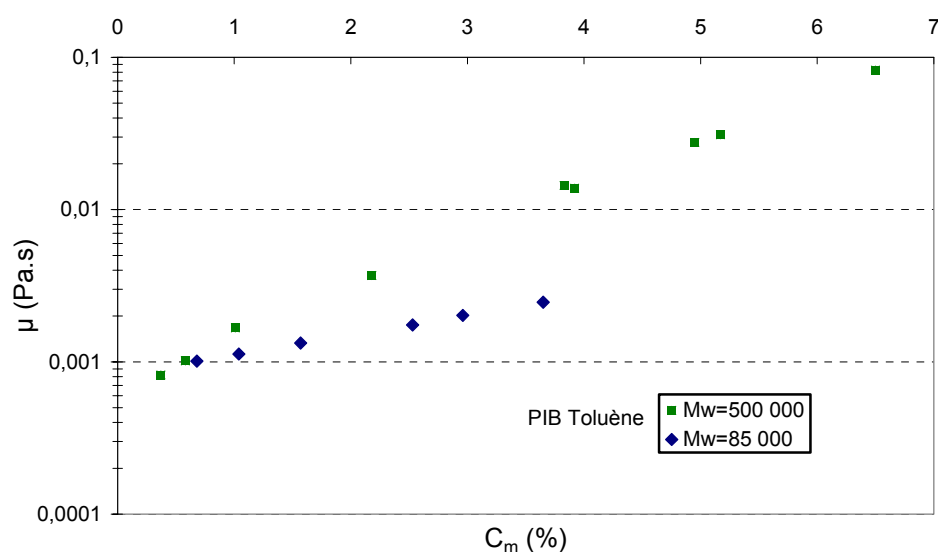


Figure 2-12: Evolution de la viscosité en fonction de la concentration massique et de la masse molaire pour une solution de PIB toluène pour  $M_w=85\,000$  et  $M_w=500\,000$

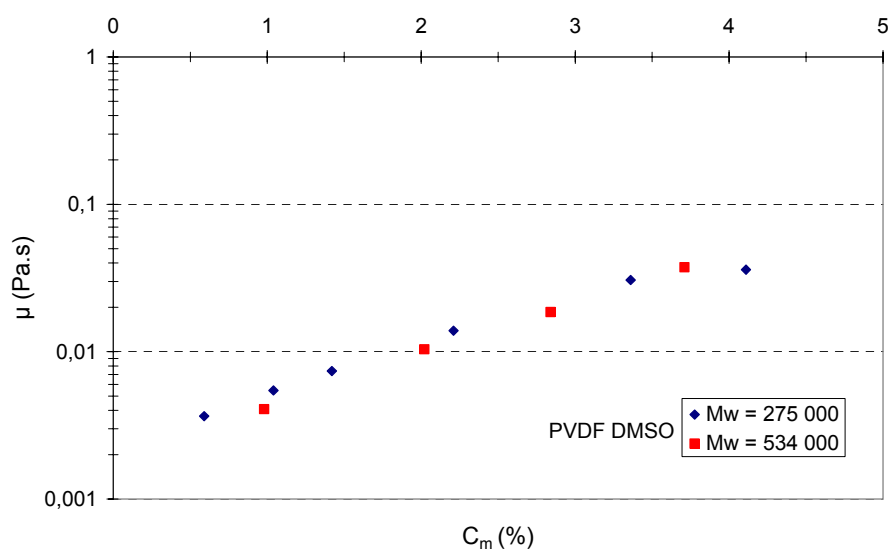


Figure 2-13: Evolution de la viscosité en fonction de la concentration massique et de la masse molaire pour une solution de PVDF DmsO pour  $M_w=275\,000$  et  $M_w=534\,000$

### 1.4.2.3 Loi de viscosité en fonction de la concentration massique

Les résultats précédents permettent de tracer l'évolution de la viscosité de cisaillement en fonction de la concentration (figure 2-14). L'allure générale montre bien qu'à mesure que la concentration massique augmente, la viscosité augmente.

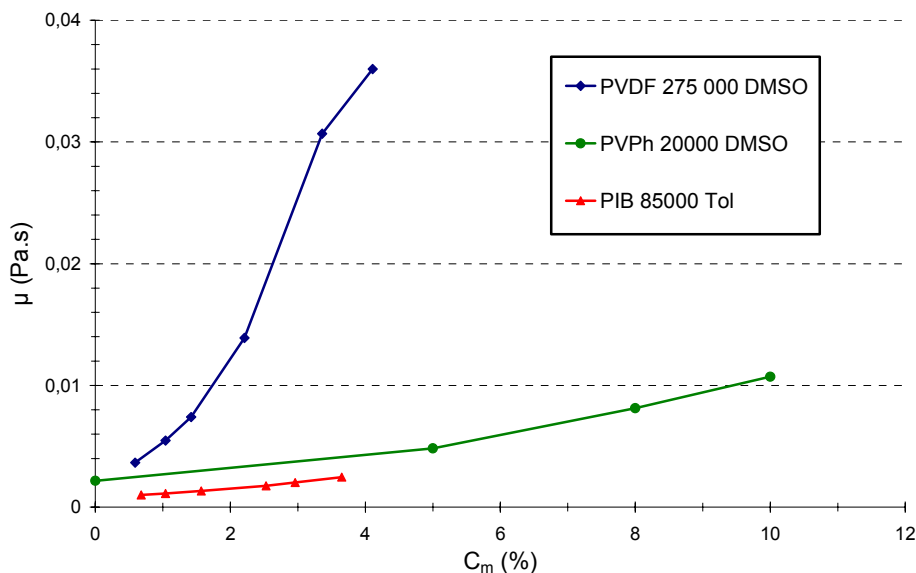


Figure 2-14: Viscosité de cisaillement en fonction de la concentration massique en polymère

Par régression linéaire, nous déterminons une loi d'évolution de la viscosité en fonction de la concentration massique sous la forme  $\mu = A \cdot C + B$ .

Solutions	Domaine de validité	Coefficients de régression linéaire		
		A	B	R <sup>2</sup>
PIB 85000 Toluène	0 – 4 %	$4.82 \cdot 10^{-4}$	$6.19 \cdot 10^{-4}$	0.99
PVPh 20 000 DMSO	5 – 10 %	$1.17 \cdot 10^{-3}$	$-1.08 \cdot 10^{-3}$	0.99
PVDF 275 000 DMSO	0 – 1.4 %	$3.66 \cdot 10^{-3}$	$1.88 \cdot 10^{-3}$	0.98
	1.4 – 4.1 %	$1.13 \cdot 10^{-2}$	$9.22 \cdot 10^{-2}$	0.98

Tableau 2-5 : Domaine de validité des lois de viscosité des polymères en solutions

## 1.5 Test d'éjection

Afin de former des gouttes de tailles contrôlées, nous utilisons des techniques inspirées des technologies développées dans l'industrie jet d'encre. Le problème d'éjection de goutte n'est pas l'objet de notre étude, mais cependant, il est très important pour nous de connaître la

forme de la goutte. Finalement, c'est l'impact de la goutte qui nous intéresse plus particulièrement. A partir des travaux de thèse de Vadillo (Vadillo 2007), nous nous plaçons dans la situation où la goutte ne rebondit pas sur la surface, la goutte est éjectée, s'étale sur la surface puis atteint une configuration d'équilibre.

Afin de vérifier la possibilité d'éjecter les solutions polymériques décrites précédemment, des tests préliminaires à la seringue ont été réalisés. Ce test qualitatif permet de sélectionner les solutions plus disposées à être éjectées. Après les avoir sélectionnées, ces solutions ont été testées sur une tête piézo-électrique de 150µm fourni par l'entreprise Siliflow.

Pour filmer ces essais, nous avons utilisé une caméra rapide Phantom V4.2 dont la définition peut atteindre 512\*512 pixels. A 10000 images par seconde, vitesse de capture choisie dans ce travail, la taille de l'image est de 256\*192 pixels.

### 1.5.1 Essai à la seringue

Afin de prendre toutes les précautions possibles, nous avons d'abord réalisé des essais d'éjection à l'aide d'une seringue de taille 30G1 soit un diamètre interne de 150µm. Le tableau 2-6 résume les solutions testées.

Solution	Polymère	Solvant	Concentration	Filament
A	PIB 500 000	Toluène	2.08 – 3.92 – 8.17	OUI
B	PVDF 534 000	DMSO	1.98 – 3.71 – 4.88	NON
C	PVPh 20 000	DMSO	4.3	NON

Tableau 2-6 : Résumé des tests d'éjection à la seringue

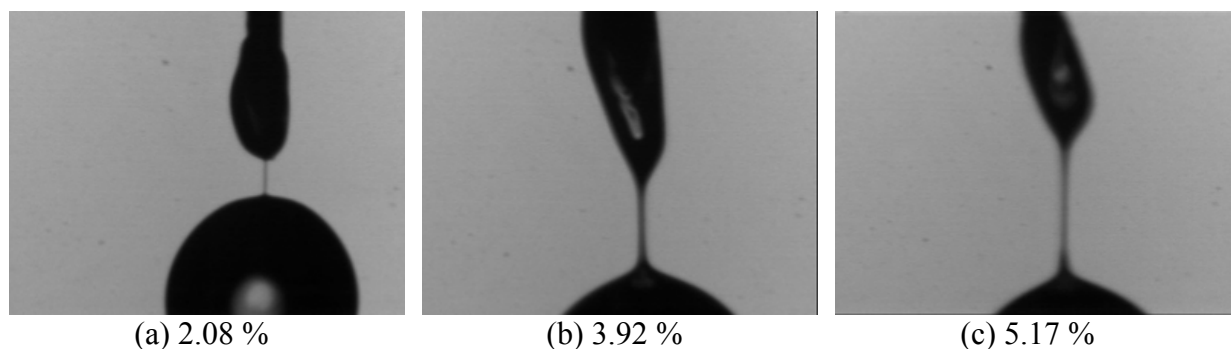
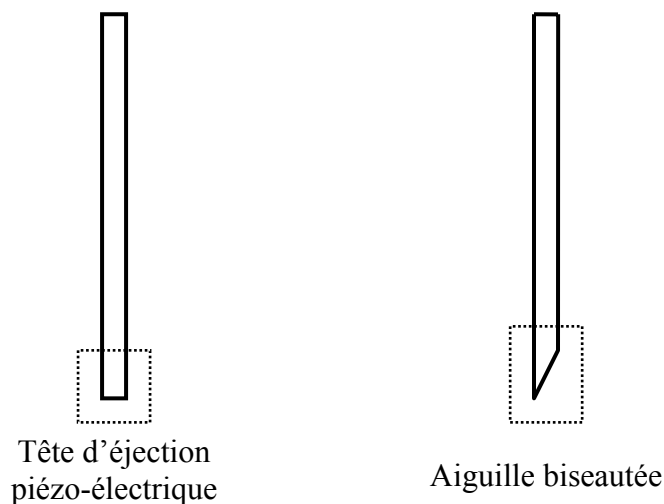


Figure 2-15: Visualisation du filament avant le décrochement de la goutte pour une solution de PIB 500000-Toluène à des concentrations massiques différentes : (a) 2.08%, (b) 3.92%, (c) 5.17%

Sur l'ensemble des essais réalisés, seul le PIB 500000 a montré l'apparition d'un filament. Ce filament étant directement lié à la viscosité élongationnelle (Tirtaatmadja and Sridhar 1993) de la solution, nous pouvons alors supposer que cette solution de PIB 500 000 toluène sera la



plus difficile à éjecter. Cependant, ces essais ont été faits avec une seringue biseautée qui n'est pas tout à fait représentative d'une éjection à l'aide d'une tête piézo-électrique (figure 2-16). La tête d'éjection piézo-électrique possède un bord d'éjection droit tandis que la seringue un orifice d'éjection biseauté.



**Figure 2-16 : Comparaison aiguille biseautée et orifice d'éjection tête piézoélectrique**

### 1.5.2 Essai avec une tête d'éjection piézo-électrique 150 $\mu\text{m}$

Des essais complémentaires avec une tête d'éjection piézo-électrique de la marque Siliflow de 150  $\mu\text{m}$  de diamètre interne ont été réalisés. La tête d'éjection est raccordée à un contrôleur en pression et à un boîtier de commande électronique. Le boîtier de commande permet de régler les caractéristiques de la tension appliquée à la tête. Le contrôleur en pression permet de régler une pression optimale pour l'éjection et sert au remplissage.

#### Technique de remplissage

La tête d'éjection ne possède pas de réservoir amovible, c'est pourquoi il faut aspirer la solution à éjecter par la buse d'éjection pour remplir le réservoir interne. Pour ce faire, il suffit de régler la dépression pour voir le liquide remonter le long du flexible... Après avoir rempli la tête, il est très important de nettoyer l'extérieur de la buse (obstruction de la buse) pour permettre une éjection de qualité.

En raison des essais précédents (test à la seringue), nous avons décidé de vérifier l'éjectabilité des trois solutions suivantes :

- PVPh 20 000 – DMSO : solution « modèle » ;
- PVDF 534 000 – DMSO.

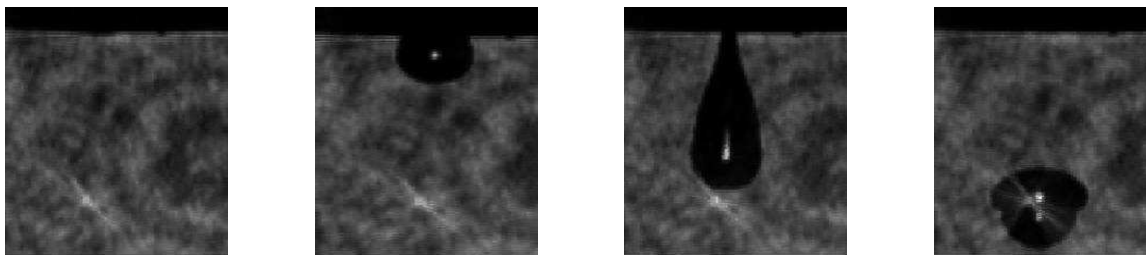


Figure 2-17: Ejection d'une goutte d'eau

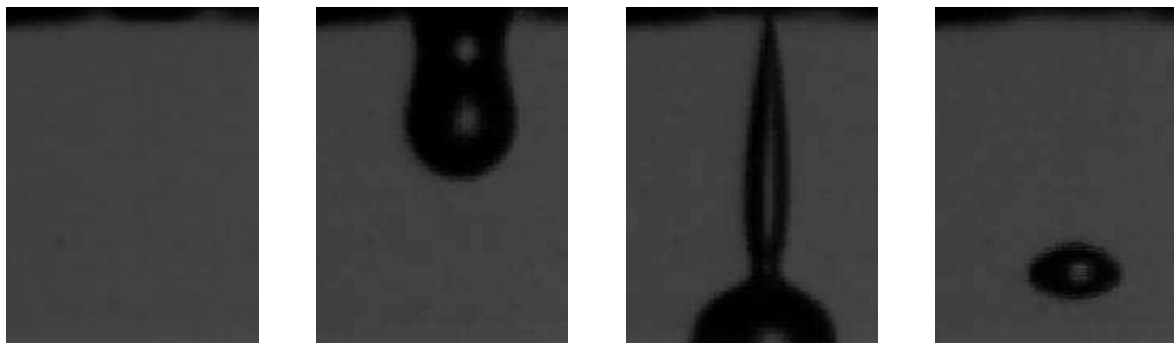


Figure 2-18: Ejection d'une goutte de PVDF-DMSO

La solution de PIB 500 000 Toluène n'a pas été testé car il était très probable de boucher la tête et de plus, nous risquons de détériorer la tête en raison d'incompatibilité entre le toluène et les matériaux composants la tête.

Nous avons travaillé à concentration croissante. Comme il était attendu, la solution de PVPH-DMSO s'éjecte très facilement. Par contre dans le cas du PVDF-DMSO, l'éjection de solution dont la concentration dépassait 1% n'a pas pu être réalisée.

## 2. Dispositifs expérimentaux

### 2.1 Description des bancs

Pour cette étude, deux bancs expérimentaux ont été créés. Nous décrirons le système utilisé pour former des gouttes de tailles micrométriques, puis nous présenterons le banc d'étude de l'évaporation d'une goutte et du refroidissement d'un film de polymère. Dans une seconde partie, nous décrirons les techniques d'analyse associées aux bancs de mesures présentés.

#### 2.1.1 Formation de goutte par un dispositif piézo-électrique

Pour former des gouttes de taille micrométrique, un robot de la marque Microdrop® est utilisé. Précédemment nous avons testé l'éjection de nos solutions polymérique sur une tête de diamètre 150  $\mu\text{m}$  de la marque Siliflow®, car l'orifice est plus grand que celui de la tête du robot Microdrop® qui est égal à 80  $\mu\text{m}$ . Cette précaution nous permet de mieux cibler la gamme de concentration utilisable par les robots et d'éviter les risques de bouchage de la tête. Une seconde raison liée au fonctionnement de la tête Siliflow® nous a obligés à ne pas la retenir. En effet, la tête Siliflow® ne possède pas de réservoir pour la solution polymérique et il faut donc remplir le réservoir interne de la tête en aspirant le fluide par l'orifice d'éjection.

## Chapitre 2 : Matériels et techniques expérimentales

Deux contraintes importantes apparaissent alors : il faut nettoyer l'orifice de sortie très proprement et rapidement dès que le remplissage du réservoir interne est effectué. De plus, le réservoir interne a une capacité de quelque microlitre, ce qui limite grandement le nombre d'éjection possible. Pour toutes ces raisons, c'est le robot Microdrop® que nous avons retenu.

Le robot, composé d'une tête d'éjection piézo-électrique (figure 2-19) associée à un dispositif de déplacement, permet d'éjecter des gouttes sur une surface. Un réservoir, en amont de la tête, permet de placer la solution à éjecter.

Le robot peut se déplacer dans les 3 directions de l'espace et permet un positionnement précis au-dessus de n'importe quelle surface.



Figure 2-19 : tête d'éjection piézo-électrique Microdrop® MDK 140

### 2.1.2 Evaporation de goutte

Pour étudier l'évaporation de goutte, un banc de visualisation (Vadillo 2007) a été créé (figure 2-20). Ce dispositif expérimental se compose d'une caméra, d'un système d'illumination et d'un dispositif Peltier. La caméra est une caméra USB de la marque  $\mu$ Eye dont la définition peut atteindre 1280\*1024 pixels et 50 images par seconde. Le système d'illumination utilisée est composé d'une diode bleue reliée à un générateur de courant. Le dispositif Peltier est relié et contrôlé par un appareil Keithley. Le réglage des paramètres du correcteur PID a été choisi pour que lors de la montée en température la température limite 80°C ne soit jamais dépassée.

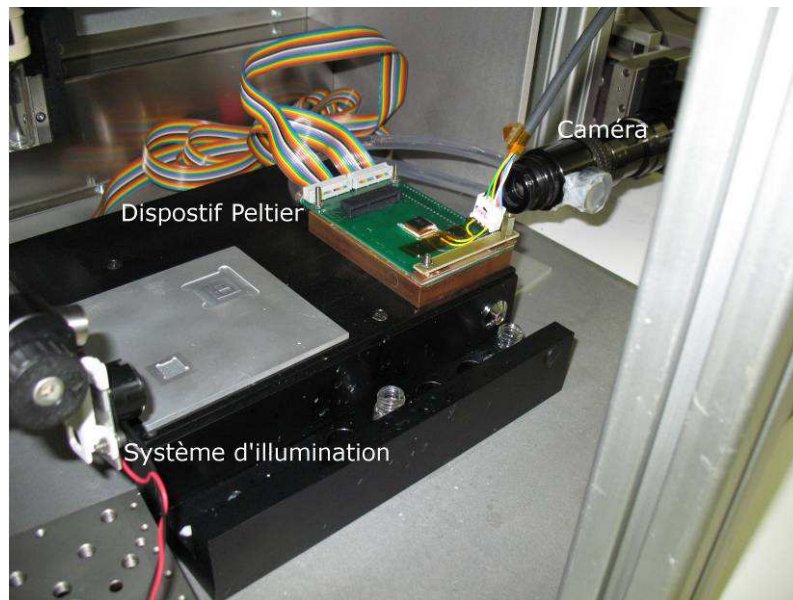


Figure 2-20 : Dispositif expérimental pour l'observation de l'évaporation de micro-goutte

### 2.1.3 Refroidissement de film de polymère

Pour étudier le refroidissement et le comportement à basse température de film de polymère, un dispositif expérimental approprié a été créé. Ce dispositif se compose d'un appareil de refroidissement régulé, d'une platine, d'une plaque de verre, d'un thermomètre et d'une caméra. L'appareil de refroidissement est de la marque Huber®, et permet de travailler à des températures comprise entre -80 et +250°C. Un fluide caloporteur, ici de l'huile per fluorée, est refroidit par le cryostat et mis en mouvement par une pompe. Cet appareil est ensuite est raccordée à la platine de travail par des tuyaux calorifugés. La platine, sur laquelle les échantillons sont posés, est recouverte par une plaque de verre afin d'isoler l'échantillon de l'air ambiant et d'éviter la formation de givre. Bien que la température soit contrôlée et régulée par l'appareil de refroidissement, un thermocouple type K a été collé à la surface de la platine. Enfin, une caméra permet d'observer par le dessus les films de polymères.

## 2.2 Techniques d'analyse

Afin de traiter les différentes données obtenues lors des expériences, des techniques d'analyse ont été développées pour chaque cas de figure rencontré.

### 2.2.1 Traitement d'images

A partir des films d'observation de l'évaporation de goutte, un programme développé avec le logiciel Matlab est utilisé (Frassy 2005). Ce programme permet un traitement automatisé de chaque image contenu dans le film. Il permet de déterminer le contour de la goutte (figure 2-21), puis de déterminer le diamètre, la hauteur de la goutte et l'angle de contact en fonction du temps. Ce programme utilise des algorithmes présents dans Matlab et notamment le filtre « Canny » pour la détection de contour. Cependant, certains films ne sont pas adaptés pour être traités automatiquement. En effet, le programme a été conçu pour suivre le vol d'une

goutte après son éjection par un dispositif piézo-électrique. Dans ce cas, la trajectoire de la goutte est contenue dans un plan qui correspond au plan focal de la caméra. Tandis que dans le cas de l'évaporation d'une goutte, il n'est pas assuré que la goutte reste dans le plan. La goutte peut démouiller en arrière ou avant, le phénomène n'étant pas parfaitement symétrique, alors la netteté de l'image n'est plus parfaite car la caméra ne possède pas d'auto focus. Manuellement, il serait possible de corriger la netteté mais les phénomènes sont suffisamment rapide et empêche quiconque d'obtenir de meilleur réglage. La goutte a parfois le temps de disparaître pendant la correction de netteté. C'est pourquoi les réglages de la caméra ne doivent pas être modifiés pendant l'acquisition, des précautions doivent être prises lors du traitement de l'image (position de la surface, netteté...).

Dans les cas où un traitement automatique n'est pas possible, une analyse manuelle est faite avec le logiciel ImageJ (profil, rayon, hauteur, angle de contact).

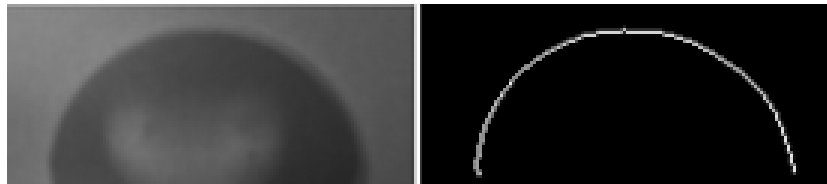


Figure 2-21 : Détection de contour

### 2.2.2 Microscopie

Afin de visualiser les films de polymères déposés sur les substrats, deux techniques de microscopie sont employées : la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage.

#### 2.2.2.1 Microscopie optique

La microscopie optique, très simple d'utilisation, permet de contrôler rapidement l'état de surface de l'échantillon et de mesurer quelque grandeur caractéristique telle que le diamètre, la taille des fissures, la distance inter-goutte, la présence de film de polymère en dehors des sites etc. Dans le cas où cette technique n'est pas suffisante, un microscope électronique à balayage est utilisé.

#### 2.2.2.2 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage est utilisé lorsque le microscope optique ne permet pas une résolution assez bonne. Pour ce faire, les échantillons à analyser sont préparés pour permettre leur analyse. Une étape de métallisation est réalisée sur l'ensemble de l'échantillon avec du platine. Cette couche de platine est évaluée à quelques nanomètres et pour notre application ne modifie pas la surface de l'échantillon car la quantité de matière n'est pas suffisante pour masquer des éléments que nous cherchons à observer. Par exemple, la figure 2-22 b, montre l'état d'un film de polymère au bord d'un site type cuvette (ancienne puce).

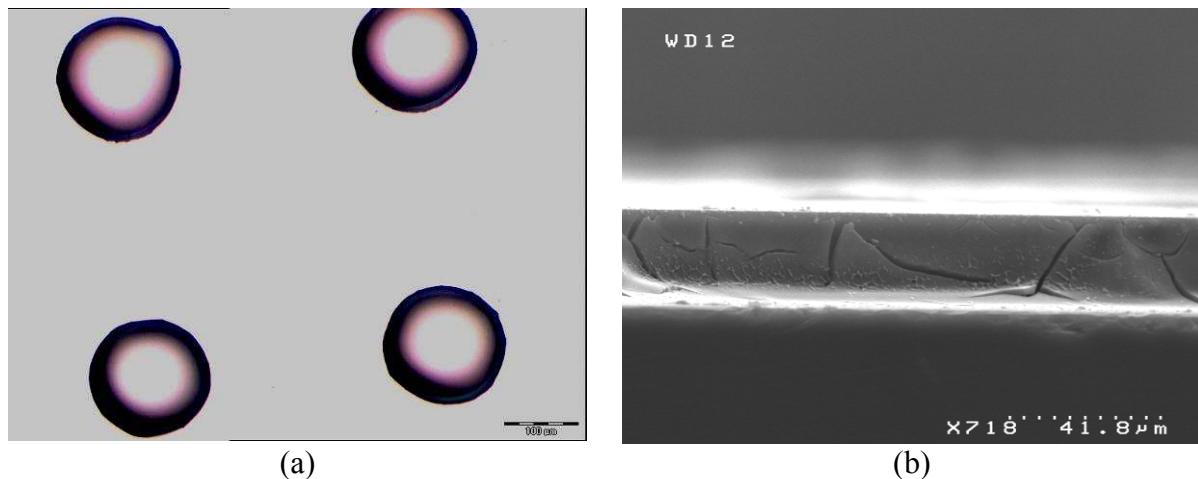


Figure 2-22 : (a) Photographie par microscopie optique d'une matrice 2\*2 de films de polymères, (b) Photographie MEB d'un film de polymère au bord d'une cuvette

### 2.2.3 Profilométrie

Pour déterminer les profils des films de polymères obtenus après évaporation du solvant, les films ont été caractérisés avec un profilomètre mécanique. Un tel appareil (figure 2-23 a) se compose d'une pointe qui vient au contact du film et se déplace dans une direction choisie par l'utilisateur. Les variations de hauteur de la pointe sont enregistrées et correspondent au profil du film (figure 2-23 b).

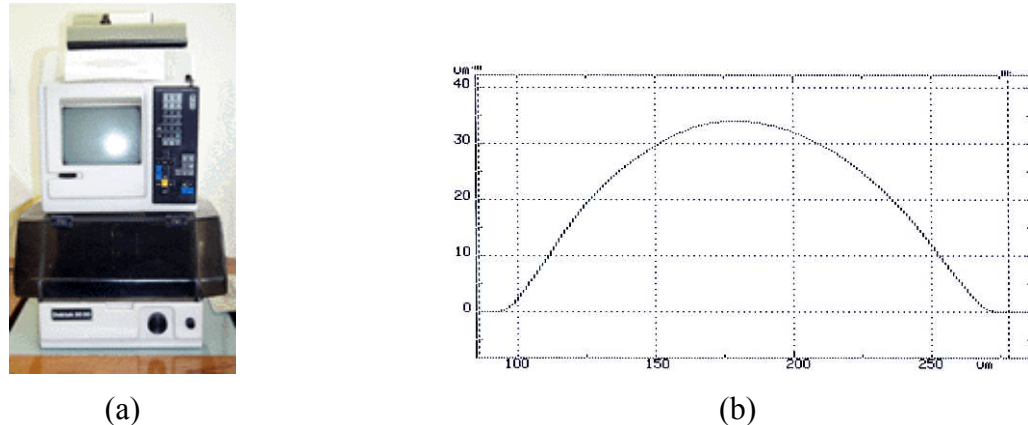


Figure 2-23 : (a) Photographie d'un profilomètre Dektak, (b) exemple de profil obtenu avec un profilomètre Dektak

## 3. Fabrication des puces

### 3.1 Caractérisation des surfaces d'études

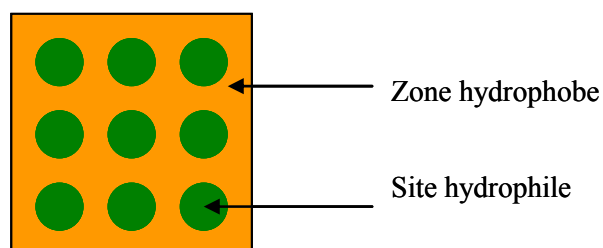
Nous avons considérés trois surfaces différentes pour cette étude :

- une surface hydrophile en silicium oxydé;
- une surface hydrophobe formée par une puce en silicium oxydé sur laquelle un greffage de molécule hydrophobe (FDTs perfluorotrichlorosilane) a été réalisé ;
- une surface structurée composée de zone hydrophile et hydrophobe (figure 2-24).

Le tableau 2-7 présente les valeurs des angles de contact à l'équilibre sur les deux surfaces de référence.

Solvant	Surface hydrophile	Surface hydrophobe
Eau	58	102
DMSO	40	89

**Tableau 2-7 : Angle de contact des surfaces d'études**



**Figure 2-24 : Représentation schématique d'une surface structurée chimiquement hydrophile hydrophobe**

### 3.2 Procédé de fabrication

Dans ce travail de thèse, le procédé de réalisation des bio-puces utilise les techniques déjà existantes dans l'industrie de la micro technologie. Dans le cas présent, le procédé se déroule en 8 étapes :

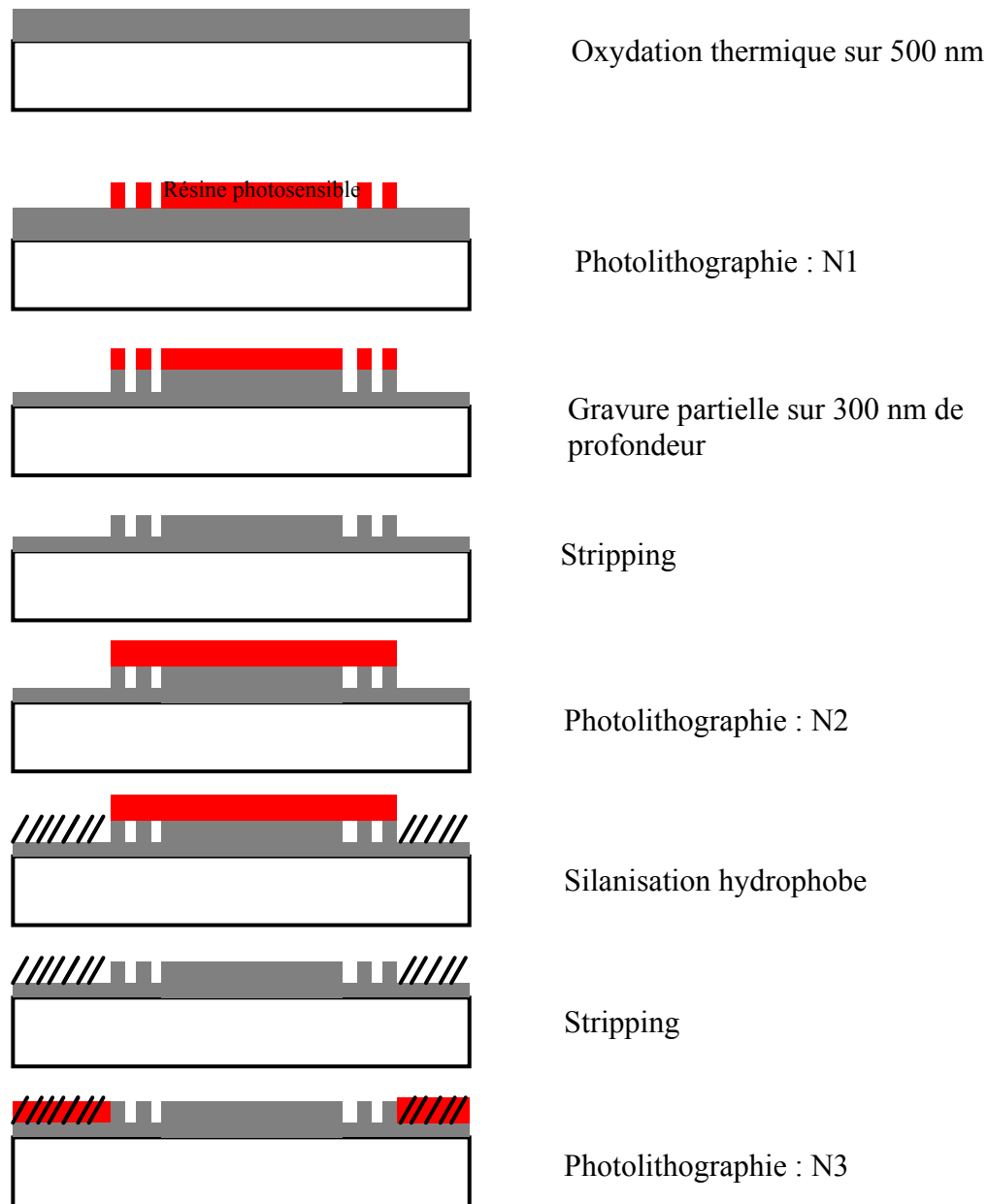


Figure 2-25 : Procédé de fabrication du support de la bio-puce

1. Une plaque vierge de silicium (wafer) est oxydée thermiquement en atmosphère humide à 1050°C sur une épaisseur de 500 nm.
2. Le wafer subit alors une photolithographie. Cette étape consiste à déposer une fine couche de résine à sa surface, puis à la recuire pour éliminer le solvant et ainsi former un film de résine. Ce film est ensuite insolé à travers un masque sur lequel des motifs sont dessinés. Cette insolation permet de dégrader les zones insolées et donc de permettre la réticulation uniquement dans les zones qui n'ont pas été insolées. Enfin, la résine non réticulée est retirée. Nous obtenons finalement un wafer recouvert de motifs en résine.



## Chapitre 2 : Matériels et techniques expérimentales

3. Afin de graver les motifs dans l'oxyde de silicium, la plaque est placée dans un bain d'acide qui dégrade plus rapidement l'oxyde de silicium que la résine. Les motifs sont alors gravés dans l'oxyde.
4. L'étape de « stripping » permet de retirer toute la résine encore présente sur le wafer.
5. A l'issue du retrait de la résine, les motifs non gravés dans l'oxyde vont être protégés par de la résine. A nouveau, une étape de photolithographie est employée avec un masque différent du précédent.
6. Un silane hydrophobe perfluoré est ensuite greffé sur l'ensemble des zones ne possédant pas de résine. Cette étape permet de rendre hydrophobe toutes les zones non protégées.
7. A ce stade, la résine restante est à nouveau retirée. La plaque possède alors un contraste chimique : des zones hydrophobes (silanisées) et des zones hydrophiles (oxyde de silicium).

Avant de fonctionnaliser les sites actifs (hydrophiles), les zones hydrophobes sont recouvertes d'une résine par photolithographie. Après une activation des sites par plasma, un nouveau stripping est fait pour enfin obtenir des puces prêtes à recevoir des oligosaccharides.

### 3.3 Description des puces

Nous avons choisi une forme de puce générique sous la forme d'un carré de 1 cm de côté (figure 2-26). Ces puces sont composées d'une matrice de plots avec des diamètres et des espacements variables entre les plots. Des croix de découpe ont été dessinées pour faciliter le découpage des puces à partir du wafer.

Dans notre travail, nous avons travaillé avec deux types de puces. Le premier type de puce est une puce de 81 (9\*9) sites de diamètre 650µm. Le second type est une puce de 400 sites (20\*20) de diamètre 200µm.

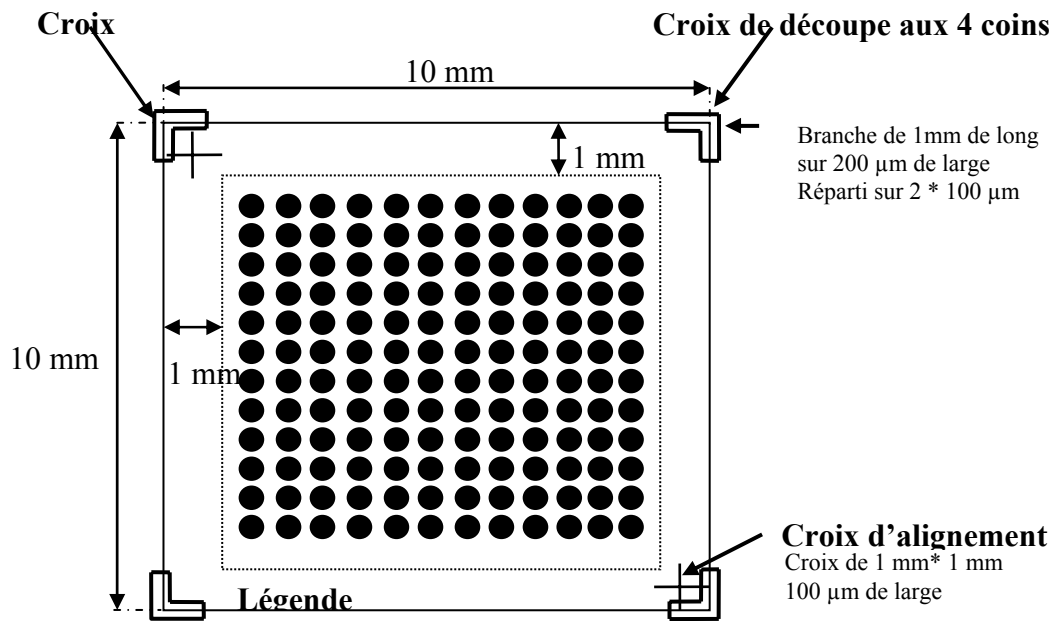


Figure 2-26: Modèle générique de puce

#### **4. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les polymères utilisés dans notre étude : le PVPh et le PVDF et leurs principales caractéristiques. Des essais de solubilité ont montré que ces polymères sont solubles dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF) et insolubles dans le toluène et le dichlorométhane (DCM). Par la suite, nous avons éliminé le DMF en raison de sa nocivité, seul le DMSO est utilisé comme solvant.

A partir des caractérisations thermiques (DSC et ATG) des polymères, nous avons déterminé la température de transition vitreuse de PVPh brut égale à 170°. Lorsque le PVPh est dissous puis recuit, nous avons montré une diminution de la température de transition vitreuse à 110 °C et la présence de solvant résiduel évalué à 18%. Pour le PVDF, nous n'avons pas pu déterminer la température de transition vitreuse car elle est inférieure aux capacités de l'appareil de mesure. Le fournisseur donnait une valeur de -38°C. L'analyse thermogravimétrique montre une dégradation du PVPh et du PVDF respectivement à partir de 300 et 440°C.

Des mesures de viscosité faites en utilisant un rhéomètre rotatif nous ont permis de déterminer l'évolution de la viscosité en fonction de la concentration pour le PVPh et le PVDF en solution dans du DMSO. Nous avons obtenu des lois d'évolution linéaire pour la gamme de concentration que nous considérons.

Ensuite, pour vérifier l'éjectabilité de nos solutions polymériques par un dispositif piézo-électrique, nous avons tout d'abord procédé à des essais sur une seringue. Pour les solutions de PVPh et de PVDF, aucun filament n'est apparu, l'éjection se déroule correctement. Pour la solution de PIB, des filaments ont été observés au moment de l'éjection par la seringue. Pour cette raison, nous avons supprimé le PIB de notre liste de polymère potentiellement utilisable dans le procédé de fabrication d'une bio puce par l'utilisation d'un film de polymère préalablement dissous.

Nous avons donc poursuivi les tests d'éjection des solutions de PVPh et PVDF sur une tête piézo-électrique de 150 µm de diamètre. Les résultats montrent que ces deux solutions s'éjectent très bien.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons présenté les moyens expérimentaux utilisés dans ce travail. Nous avons décrit le dispositif d'éjection des gouttes de solutions polymériques par le robot Microdrop, le dispositif de chauffage nécessaire à la formation du film de polymère, et le banc de refroidissement des films de polymères. Les techniques de mesures et de caractérisation sont également présentées : capture vidéo, traitement d'image, microscopie, profilométrie.

## Chapitre 2 : Matériels et techniques expérimentales

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous présentons les surfaces d'études, le procédé de fabrication des puces et les caractéristiques géométriques et surfaciques de nos puces.

A présent, nous connaissons tous les moyens expérimentaux que nous allons exploiter dans les chapitre 4 et 5. Le chapitre 3 est consacré à la modélisation numérique du problème de l'évaporation d'une goutte de solution polymérique, dont les résultats seront comparés avec les résultats expérimentaux.

## **Chapitre 3 Modélisation numérique**

Dans ce chapitre, nous présentons les modèles numériques utilisés dans ce travail de thèse. Nous rappellerons les équations de la lubrification en mécanique des fluides. Ces équations seront utilisées pour décrire l'évaporation d'une goutte de solvant sur un substrat puis l'évaporation d'une goutte de solution polymérique par la mise en place d'un modèle de hauteur de résine.

Nous préciserons la méthode retenue pour coder ces équations dans le logiciel Comsol© sous une forme axisymétrique. Quelques résultats de validation seront présentés. Les comparaisons avec les expériences sont réalisées dans les chapitres suivants.

## **1. Introduction et choix d'un modèle**

L'étude de l'évaporation de goutte concerne un grand nombre d'applications aussi bien fondamentales qu'industrielles. Les domaines de la combustion, de l'impression jet d'encre, de l'aviation en sont des exemples. Différents modèles existent pour résoudre le problème d'évaporation de goutte comme la résolution de la carte de concentration en vapeur autour de la goutte (Hu and Larson 2002), la résolution des équations de Navier-Stokes (Masoud and Felske 2009) ou encore l'utilisation d'un modèle de lubrification (Schwartz and Eley 1998; Kondic 2003; Murisic and Kondic 2008).

### **1.1 Évaporation d'un film liquide**

Depuis longtemps, les films liquides ont retenu l'attention des chercheurs en raison du nombre d'applications qui utilisent des films liquide dans leur procédé.

En 1988, Burelbach et col. (Burelbach, Bankoff et al. 1998) propose un modèle d'évaporation fondé sur l'approximation de la lubrification pour traiter l'évaporation d'un film mince de liquide sur une surface. Ce même modèle est repris par Oron et col. (Oron, Davis et al. 1997) afin de traiter l'évaporation mono dimensionnelle d'un film de fluide sur des surfaces pouvant présenter des hétérogénéités. Les phénomènes thermiques, qui induisent l'évaporation, sont pris en compte dans ces deux travaux en utilisant un modèle « one-sided » reliant les propriétés thermiques du fluide à la température.

### **1.2 Evaporation d'une goutte de liquide**

Par rapport aux films liquides, l'évaporation de goutte est un sujet d'étude plus récent et de plus en plus étudié en raison du nombre croissant d'applications concernées.

Nous rappelons que l'évaporation d'une goutte sur une surface peut se dérouler selon 3 modes (chapitre 1). Le premier mode se déroule à diamètre de contact constant et à angle de contact décroissant. Le second mode se déroule à angle de contact constant et diamètre décroissant. Le troisième mode, qui est une combinaison des deux précédents modes se déroule à angle et diamètre de contact décroissant.

La résolution de l'équation de Laplace permet de déterminer le champ de concentration en vapeur autour de la goutte. Ce modèle, utilisé par Hu et Larson (Hu and Larson 2002), a permis de montrer que les résultats issus du calcul sont en accord avec les résultats théoriques présenté par Lebedev (Lebedev and Skalski 1965) et Picknett et Bexon (Picknett and Bexon 1977). Ce modèle présente l'avantage d'être applicable pour toute goutte dont l'angle de contact est compris entre 0 et 90°. Ce modèle permet d'étudier le voisinage de la goutte et

non pas ce qui se passe à l'intérieur. C'est pourquoi nous nous n'intéresserons pas à ce modèle.

Un modèle analytique, décrivant le potentiel hydrodynamique à l'intérieur d'une goutte s'évaporant à rayon de contact constant, a été utilisé par Tarasevich (Tarasevich 2005). Ce modèle n'est applicable que dans le cas où l'angle de contact est égale à  $90^\circ$  (demi-sphère) et seulement dans les premiers instants de l'évaporation où la goutte conserve un profil sphérique. Le flux d'évaporation est supposé homogène sur tout le profil de la goutte. Tarasevich montre finalement que l'écoulement à l'intérieur de la goutte a lieu du sommet de la goutte vers les bords (ligne de contact). Nous ne retiendrons pas ce modèle car il a un domaine de validité trop restreint.

Plus récemment, un modèle analytique de l'écoulement de Stokes dans une goutte s'évaporant a été proposé par Masoud et Felske (Masoud and Felske 2009). Ce modèle permet de résoudre le problème d'évaporation pour n'importe quelle goutte sphérique et quelque soit le mouvement de la ligne de contact. Cependant, ce modèle ne permet pas suivre l'évolution des différents paramètres au cours du temps, ce qui nous oblige à écarter ce modèle.

Le modèle de lubrification, initialement proposé par Burelbach et col. (Burelbach, Bankoff et al. 1998), utilisé pour des films liquides, peut aussi être adapté à l'étude de l'évaporation de gouttes (Schwartz and Eley 1998; Kondic 2003; Murisic and Kondic 2008). Pour cela, un film précurseur (décrit plus loin dans ce chapitre) peut être mis en place pour traiter la singularité au niveau de la ligne triple. De nombreuses études se sont penchées sur cette approche et il est possible d'intégrer des hétérogénéités chimiques ou topographiques (Schwartz and Eley 1998), de prendre en compte une inclinaison du substrat (Darona-Frassy 2008)...Le terme d'évaporation peut se présenter sous plusieurs formes, suivant que la théorie est fondée sur la phase liquide ou sur la phase gaz (Murisic and Kondic 2008).

Les résultats présentés sont très souvent qualitatifs. mais depuis les travaux de thèse de Julie Darona (Darona-Frassy 2008), les angles de contact sont correctement pris en compte grâce à un coefficient correcteur. Ce dernier est introduit dans le terme de pression de disjonction induit par le film précurseur (2-Évaporation d'une goutte de solvant pur).

### **1.3 Évaporation d'une solution polymérique**

Un modèle d'évaporation de solution polymérique présente des difficultés supplémentaires par rapport à l'évaporation d'un solvant seul. L'introduction du polymère dans le modèle change significativement certaines données du problème comme la viscosité et la concentration de la solution, le taux d'évaporation. Des modèles numériques ont été développés pour résoudre certaines particularités du problème de l'évaporation de solution polymérique. Un modèle assez simple permet d'évaluer la formation d'une peau à la surface d'une solution de polymère s'évaporant ((Okuzono, Ozawa et al. 2006).

Un autre modèle permettant d'obtenir la répartition du polymère après évaporation du solvant sur une surface présentant des irrégularités d'angle de contact (Schwartz, Roy et al. 2001). Ce modèle repose sur la méthode de la lubrification. Pour introduire le polymère, ils ont introduits la notion de hauteur de résine. C'est ce modèle qui nous intéresse, et nous allons l'adapter au cas de l'évaporation d'une goutte de solution polymérique. Nous décrirons plus en détails ce modèle dans les parties suivantes de ce chapitre.

### **1.4 Bilan**

Nous voulons modéliser l'évaporation d'une goutte de solution polymérique. Pour ce faire, nous avons décidé de continuer les travaux de l'équipe en utilisant la méthode de la lubrification. La méthode de la lubrification est une méthode assez simple qui permet une assez bonne compréhension des phénomènes physique. Un autre avantage de cette méthode est son faible cout numérique. Elle permet d'obtenir des résultats assez rapidement. Un inconvénient de cette méthode est la prise en compte limitée des surfaces. Nous ne pouvons pas traiter des surfaces dont l'angle de contact excède  $60^\circ$ . Pour ce type de surface, le modèle ne converge pas et aucune solution stable n'est obtenue. Cependant il est possible d'utiliser des formules analytiques disponibles dans la littérature.

Nous allons donc nous baser sur les travaux de Darona-Frassy (Darona-Frassy 2008) et de Schwartz et col. (Schwartz, Roy et al. 2001) pour construire un modèle d'évaporation de goutte de solution polymérique.

Dans ces deux travaux, les modèles étaient en 2 dimensions. Or l'ajout du polymère dans le problème ajoute deux nouvelles équations dans le modèle d'évaporation.

Nous allons donc créer un modèle axisymétrique unidimensionnel pour obtenir des résultats rapide et ne pas déborder en espace mémoire limité par notre station de calcul.



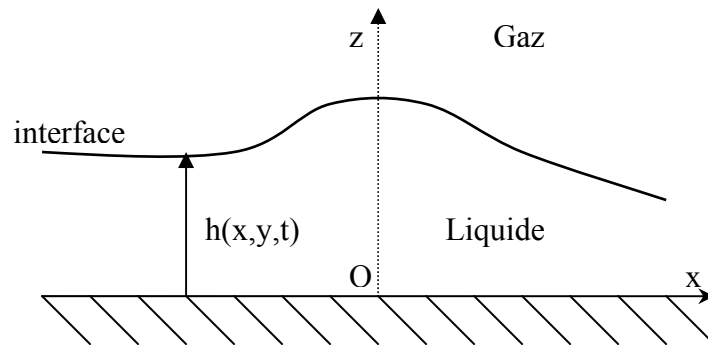
## 2. Évaporation d'une goutte de solvant pur

Le modèle de lubrification est une simplification des équations de Navier-Stokes qui est possible quand l'épaisseur de fluide considéré est faible devant les longueurs transversales. Cette simplification permet de décrire l'évolution de la hauteur  $h(x,y,t)$  de liquide sur une surface. La surface n'est pas forcément homogène, des contrastes de mouillabilités sont possibles, la température est également prise en compte ainsi que les propriétés de fluide telle que la viscosité et la masse volumique.

Notons que ce modèle n'est applicable que pour des substrats hydrophiles où l'angle de contact ne dépasse pas  $60^\circ$ , car au-delà, les calculs ne convergent pas.

### 2.1 Equations générales pour l'étalement de goutte

Dans cette étude, nous supposons que la hauteur de film de liquide est mince devant les longueurs longitudinales dans le plan de la surface. Nous supposerons dans toute cette étude que le liquide est incompressible (Kondic 2003). La géométrie d'étude est représentée par la figure 3-1.



**Figure 3-1 : Configuration géométrique de la lubrification**

Le phénomène étudié est rapporté à un repère cartésien orthonormé  $(O, \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ . Dans ce repère, les équations de Navier-Stokes et de conservation de la masse s'écrivent :

$$\begin{cases} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{\mu}{\rho} \Delta \vec{u} \\ \nabla \cdot \vec{u} = 0 \end{cases} \quad (3.1)$$

où  $\vec{u}$  est le vecteur vitesse,  $\rho$  la masse volumique du liquide et  $\mu$  sa viscosité.

Pour un fluide newtonien incompressible, les contraintes internes sont exprimées par un tenseur appelé tenseur des contraintes, noté  $\bar{\bar{\Sigma}}$ . Les contraintes à la surface du fluide sont données par la projection de  $\bar{\bar{\Sigma}}$  sur le vecteur normal.

A ces équations, il est nécessaire d'ajouter les conditions limites pour complètement décrire le système physique.

### 2.1.1 Conditions limites à la paroi

Pour traiter ce type de problème, des conditions limites classiques sont utilisées : une condition d'adhérence et une condition d'imperméabilité. Ces conditions traduisent le fait que le fluide ne peut pas traverser la paroi (non-poreux) et qu'il ne glisse pas.

Mathématiquement, ces conditions s'expriment par :

$\vec{u} \cdot \vec{k} = 0$  où  $\vec{k}$  est le vecteur normal à la surface de la paroi solide, cette condition exprime la condition d'imperméabilité ;

$\vec{u} \cdot \vec{i} = 0$  où  $\vec{i}$  est le vecteur tangent à la surface de la paroi solide, cette condition exprime la condition d'adhérence.

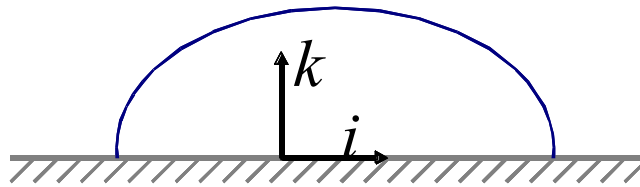


Figure 3-2 : Représentation des conditions limite à la paroi

### 2.1.2 Conditions limites à l'interface liquide- gaz

Notons  $\dot{m}_l$  le taux de masse de liquide échangé à l'interface liquide-gaz et  $\dot{m}_v$  le taux de masse de vapeur échangée à l'interface liquide-gaz.

Nous pouvons dire, qu'à tout instant, le bilan de masse à l'interface se traduit par :

$$\dot{m}_l = -\dot{m}_v = \dot{m} \quad (3.2)$$

Notons  $\vec{u}_i$  la vitesse de l'interface. Le taux de masse est défini par :

$$\dot{m} = \rho (\vec{u} - \vec{u}_i) \cdot \vec{n} \quad (3.3)$$

Donc :

$$\begin{cases} \dot{m}_l = \rho_l (\vec{u}_l - \vec{u}_i) \cdot \vec{n}_l = \dot{m} \\ \dot{m}_v = \rho_v (\vec{u}_v - \vec{u}_i) \cdot \vec{n}_v = -\dot{m} \end{cases} \quad (3.4)$$

En l'absence de changement de phase, ces équations se réduisent, pour les deux fluides, à une condition d'imperméabilité :

$$(\vec{u}_l - \vec{u}_i) \cdot \vec{n} = 0 \quad (3.5)$$

$$(\vec{u}_v - \vec{u}_i) \cdot \vec{n} = 0 \quad (3.6)$$

Le bilan normal de quantité de mouvement s'écrit :

$$\dot{m}^2 \left( \frac{1}{\rho_{0i}} - \frac{1}{\rho_{0e}} \right) + p_i - p_e - \vec{n} \cdot \vec{\Sigma}_i \cdot \vec{s} + \vec{n} \cdot \vec{\Sigma}_e \cdot \vec{s} = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.7)$$

Où  $R_1$  et  $R_2$  sont les rayons de courbure principaux de l'interface.  $\vec{\Sigma}_e$  et  $\vec{\Sigma}_i$  sont les contraintes externes et internes à l'interface et  $p_e$  et  $p_i$  les pressions externe et interne à l'interface.

En l'absence de transfert de masse, c'est-à-dire  $\dot{m} = 0$ , le bilan normal de quantité de mouvement s'écrit :

$$p_i - p_e - \vec{n} \cdot \vec{\Sigma}_i \cdot \vec{n} + \vec{n} \cdot \vec{\Sigma}_e \cdot \vec{n} = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.8)$$

De plus, comme le rapport de viscosité entre le fluide et sa vapeur est grand, nous supposons que la vapeur ne génère pas de contraintes sur l'interface. Le bilan normal de quantité de mouvement se réduit alors :

$$p_i - p_e = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.9)$$

## 2.2 Théorie de la lubrification

La théorie de la lubrification repose sur l'hypothèse que l'épaisseur de fluide est faible devant les longueurs suivant les axes  $x$  et  $y$ . Nous notons  $H$  une hauteur caractéristique (la hauteur initiale) et  $R$  le rayon initial. La condition de validité de l'approximation de la lubrification n'est vérifiée que si  $\frac{H}{R} \ll 1$ .

### 2.2.1 Inventaire des échelles

Le modèle mathématique que nous avons établi au paragraphe 2.1 met en jeu deux variables dépendantes : la vitesse  $\vec{u}$ , la pression  $p$ . Il y a également deux variables indépendantes d'espace : la hauteur et le rayon.

Les variables adimensionnelles (notées par un astérisque) sont les suivantes :

$$\begin{aligned} (x, y) &= R(x^*, y^*) \\ z &= Hz^* \\ (u, v) &= U(u^*, v^*) \\ w &= U \frac{H}{R} w^* \\ p &= \frac{\mu UR}{H^2} p^* \end{aligned} \quad (3.10)$$

Nous posons  $\varepsilon = \frac{H}{R}$

### 2.2.2 Adimensionnalisation des équations de Navier-Stokes

Rappelons les équations de Navier-Stokes dans le système cartésien avec  $\vec{u} = (u, v, w)$ . Le bilan de quantité de mouvement s'écrit :

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{\mu}{\rho} \Delta \vec{u} \quad (3.11)$$

Et la conservation de la masse s'écrit, en supposant le fluide incompressible :

$$\nabla \cdot (\vec{u}) = 0 \quad (3.12)$$

Par adimensionnalisation, le bilan de quantité de mouvement s'écrit, sous forme développée :

$$\begin{cases} \text{Re} \left[ \frac{\partial u^*}{\partial t^*} + \vec{u}^* \cdot \nabla u^* \right] = -\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^2 \frac{\partial p^*}{\partial x^*} + \left( \left( \frac{\partial^2 u^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 u^*}{\partial y^{*2}} \right) + \left( \frac{1}{\varepsilon} \right)^2 \frac{\partial^2 u^*}{\partial z^{*2}} \right) \\ \text{Re} \left[ \frac{\partial v^*}{\partial t^*} + \vec{u}^* \cdot \nabla v^* \right] = -\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^2 \frac{\partial p^*}{\partial y^*} + \left( \left( \frac{\partial^2 v^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 v^*}{\partial y^{*2}} \right) + \left( \frac{1}{\varepsilon} \right)^2 \frac{\partial^2 v^*}{\partial z^{*2}} \right) \\ \text{Re} \left[ \frac{\partial w^*}{\partial t^*} + \vec{u}^* \cdot \nabla w^* \right] = -\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^4 \frac{\partial p^*}{\partial z^*} + \left( \left( \frac{\partial^2 w^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 w^*}{\partial y^{*2}} \right) + \left( \frac{1}{\varepsilon} \right)^2 \frac{\partial^2 w^*}{\partial z^{*2}} \right) \end{cases} \quad (3.13)$$

Or nous supposons que le nombre de Reynolds est inférieur à 1. Nous négligeons alors le terme d'inertie devant celui des effets visqueux, ce qui se traduit par :

$$\begin{cases} 0 = -\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^2 \frac{\partial p^*}{\partial x^*} + \left( \left( \frac{\partial^2 u^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 u^*}{\partial y^{*2}} \right) + \left( \frac{1}{\varepsilon} \right)^2 \frac{\partial^2 u^*}{\partial z^{*2}} \right) \\ 0 = -\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^2 \frac{\partial p^*}{\partial y^*} + \left( \left( \frac{\partial^2 v^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 v^*}{\partial y^{*2}} \right) + \left( \frac{1}{\varepsilon} \right)^2 \frac{\partial^2 v^*}{\partial z^{*2}} \right) \\ 0 = -\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^4 \frac{\partial p^*}{\partial z^*} + \left( \left( \frac{\partial^2 w^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 w^*}{\partial y^{*2}} \right) + \left( \frac{1}{\varepsilon} \right)^2 \frac{\partial^2 w^*}{\partial z^{*2}} \right) \end{cases} \quad (3.14)$$

De plus, nous supposons que  $\frac{H}{R} \ll 1$ , c'est-à-dire que la hauteur de film est mince devant les longueurs longitudinales. Les termes en dérivées secondes suivant les axes x et y sont négligeables devant les termes en dérivées secondes suivants z. Le système d'équation est alors le suivant :

$$\begin{cases} 0 = -\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^2 \frac{\partial p^*}{\partial x^*} + \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^2 \frac{\partial^2 u^*}{\partial z^{*2}} \\ 0 = -\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^2 \frac{\partial p^*}{\partial y^*} + \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^2 \frac{\partial^2 v^*}{\partial z^{*2}} \\ 0 = -\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^4 \frac{\partial p^*}{\partial z^*} + \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^2 \frac{\partial^2 w^*}{\partial z^{*2}} \end{cases} \quad (3.15)$$

À partir de l'équation de conservation de la masse, nous déduisons que la vitesse  $w$  selon l'axe  $z$  est négligeable devant celle des axes  $x$  et  $y$ .

Le système se simplifie alors en :

$$\begin{cases} 0 = -\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^2 \frac{\partial p^*}{\partial x^*} + \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^2 \frac{\partial^2 u^*}{\partial z^{*2}} \\ 0 = -\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^2 \frac{\partial p^*}{\partial y^*} + \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^2 \frac{\partial^2 v^*}{\partial z^{*2}} \\ 0 = -\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^4 \frac{\partial p^*}{\partial z^*} \end{cases} \quad (3.16)$$

Finalement, en redimensionnant les grandeurs, la simplification des équations de Navier-Stokes pour la lubrification s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{\partial p}{\partial x} = \mu \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \\ \frac{\partial p}{\partial y} = \mu \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \\ \frac{\partial p}{\partial z} = 0 \end{cases} \quad (3.17)$$

La dernière équation peut être directement intégrée suivant  $z$  pour calculer la pression  $p$  comme une fonction de  $(x,y)$ . En utilisant la condition limite de Laplace-Young en  $z=h$ , où  $p(h) = -\sigma\kappa + p_0$  avec  $\sigma$  la tension de surface,  $\kappa$  la courbure de la surface, et  $p_0$  la pression atmosphérique, nous obtenons :

$$p = -\sigma\kappa + p_0 \quad (3.18)$$

Par deux intégrations successives du système (3.17) suivant l'axe  $z$ , nous exprimons le vecteur vitesse comme :

$$\vec{u} = \frac{1}{\mu} \nabla p \frac{z^2}{2} + \vec{A}z + \vec{B} \quad (3.19)$$

Où  $\vec{A}$  et  $\vec{B}$  sont deux vecteurs constants que nous déterminons à partir des conditions limites. A la paroi  $z=0$ , il y a une condition de non glissement qui entraîne  $\vec{B} = \vec{0}$ . A l'interface liquide

air  $z=h(x,y)$ , la condition de continuité des contraintes entraîne que  $\left. \frac{\partial \vec{u}}{\partial z} \right|_{z=h(x,y)} = \vec{0}$ , ce qui permet de calculer  $\vec{A}$ .

Nous obtenons finalement l'expression de la vitesse :

$$\vec{u} = \frac{1}{\mu} \nabla p \left[ \frac{z^2}{2} - hz \right] \quad (3.20)$$

Après avoir déterminé le vecteur vitesse, nous éliminons sa dépendance par rapport à  $z$  en déterminant le vecteur vitesse moyenne noté  $\langle \vec{u} \rangle$ . Nous avons :

$$\langle \vec{u} \rangle = \frac{1}{h} \int_0^h \vec{u} dz = -\frac{h^2}{3\mu} \nabla p \quad (3.21)$$

A partir de la relation de conservation de la masse, nous savons que

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (3.22)$$

En intégrant l'équation (3.22) sur la hauteur de la goutte, nous écrivons :

$$\int_0^h \frac{\partial u}{\partial x} dz + \int_0^h \frac{\partial v}{\partial y} dz + \int_0^h \frac{\partial w}{\partial z} dz = 0 \quad (3.23)$$

En utilisant la formule de Leibnitz pour les deux premiers termes de l'équation (3.23), nous pouvons écrire :

$$\int_0^h \frac{\partial u}{\partial x} dz = \frac{\partial}{\partial x} \int_0^h u dz - u(x, y, h) \frac{\partial h}{\partial x} \quad (3.24)$$

Et

$$\int_0^h \frac{\partial v}{\partial y} dz = \frac{\partial}{\partial y} \int_0^h v dz - v(x, y, h) \frac{\partial h}{\partial y} \quad (3.25)$$

De plus, nous savons que  $w(h) = \frac{Dh}{Dt} = \frac{\partial h}{\partial t} + u \frac{\partial h}{\partial x} + v \frac{\partial h}{\partial y}$  et  $w(0) = 0$ , l'équation (3.23) devient alors :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \int_0^h u dz \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \int_0^h v dz \right) = 0 \quad (3.26)$$

Finalement, nous reconnaissons dans cette expression la vitesse moyenne donnée par l'équation (3.21), ce qui s'écrit :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \nabla \cdot (h \langle \vec{u} \rangle) = 0 \quad (3.27)$$

En remplaçant  $\langle \vec{u} \rangle$  par sa valeur donnée par l'équation (3.21) et  $p$  par sa valeur donnée par l'équation (3.18), nous obtenons :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ \frac{h^3}{3\mu} \nabla (-\sigma\kappa) \right] \quad (3.28)$$

Finalement, en remplaçant la courbure  $\kappa$  par  $\Delta h$ , nous obtenons l'équation d'évolution de la hauteur :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ \frac{h^3}{3\mu} \nabla (-\sigma \nabla^2 h) \right] \quad (3.29)$$

### 2.2.3 Introduction de la notion de film précurseur

La résolution de l'équation précédente fait apparaître le problème classique de la singularité de l'écoulement près de la ligne de contact. En effet, au niveau de cette ligne, la hauteur doit s'annuler et une condition d'adhérence empêche tout mouvement de la ligne triple. Pour surmonter cette difficulté, nous avons choisi d'introduire un film précurseur comme il a été fait dans la thèse de Julie Darona (Darona-Frassy 2008). Elle montre que la hauteur du film précurseur conditionne la discrétisation spatiale du domaine d'étude, influe sur la vitesse d'étalement de la goutte et donc sur la hauteur de la goutte. Pour plus de détails, le lecteur est invité à consulter sa thèse (Darona-Frassy 2008), la revue de Oron et Davis (Oron, Davis et al. 1997) et les travaux de Burelbach et col. (Burelbach, Bankoff et al. 1988). Le film précurseur est une fine couche de fluide qui recouvre intégralement l'ensemble de la surface. Cette notion a été introduite par Hardy (Hardy 1919), il suppose que lors de l'étalement d'une goutte, qu'un film précurseur la précède. En 1938, Bangham a montré que le film précurseur est présent même en l'absence de vapeur. Des mesures plus fines ont été réalisées dans les années 90 (Heslot, Cazabat et al. 1989; Starov, Kalinin et al. 1994; Xu, Shirvanyants et al. 2004), et montrent que l'épaisseur du film précurseur est comprise entre 1 et 100 nm sur une zone variable en avant de la ligne de contact.

L'introduction de ce film précurseur modifie légèrement l'équation précédente. Nous avons :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{1}{3\mu} \nabla \cdot (h^3 \nabla p) \quad (3.30)$$

où

$$p = -\sigma \nabla^2 h - \pi(h) \quad (3.31)$$

avec  $\pi(h)$  la pression de disjonction qui s'écrit :

$$\pi(h) = \frac{1}{h^*} \frac{(n-1)(m-1)}{(n-m)} \sigma (1 - \cos(\theta)) \left[ \left( \frac{h^*}{h} \right)^n - \left( \frac{h^*}{h} \right)^m \right] \quad (3.32)$$

où  $h^*$  est la hauteur du film précurseur,  $n$  et  $m$  deux coefficient constants représentant respectivement l'attraction et la répulsion, et  $\theta$  l'angle d'équilibre de la surface.

### 2.2.4 Adimensionnalisation des équations de la lubrification

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons choisi de résoudre le problème numériquement sous une forme adimensionnelle. Les grandeurs utilisées sont les suivantes :

$$H = \frac{h}{h_0} \quad X = \frac{x}{R_0} \quad Y = \frac{y}{R_0} \quad \tau = \frac{t}{T_c}$$

où  $h_0$  est la hauteur au centre de la goutte à l'instant initial,  $R_0$  le rayon de la goutte à l'instant initial,  $T_c$  le temps caractéristique obtenu à partir de l'adimensionnalisation de l'équation (3.30) et  $T_c = \frac{3\mu_0 r_0^4}{\sigma h_0^3}$ .

L'équation de la lubrification s'écrit alors :

$$\frac{\partial H}{\partial \tau} = \nabla \cdot \left[ H^3 \nabla \left( -\nabla^2 H - \Pi(H) \right) \right] \quad (3.33)$$

où  $\Pi(H)$  la pression de disjonction qui s'écrit :

$$\Pi(H) = \frac{1}{H^*} \frac{r_0^2}{h_0^2} \frac{(n-1)(m-1)}{(n-m)} (1 - \cos(\theta)) \left[ \left( \frac{H^*}{H} \right)^n - \left( \frac{H^*}{H} \right)^m \right]$$

## 2.3 Prise en compte de l'évaporation

### 2.3.1 Modèle d'évaporation partielle

Différentes méthodes permettent de résoudre le problème de l'évaporation d'une goutte sur un substrat. Dans la cas de l'approximation de la lubrification, nous avons choisi un modèle proposé par Oron (Oron, Davis et al. 1997) inspiré des travaux de Burelbach (Burelbach, Bankoff et al. 1988).

Par rapport au système décrit dans le précédent paragraphe, nous imposons une température constante  $T_w$  au niveau de la surface en  $z=0$ . Pendant l'évaporation une partie du liquide subit un changement de phase passant de l'état liquide à l'état gazeux ce qui implique des nouvelles conditions limites au niveau de l'interface liquide-gaz en  $z=h(x,y)$ .

A l'interface ( $z=h$ ), le bilan de masse est donné par :

$$j = \rho_g (\vec{v}_g - \vec{v}_i) \cdot \vec{n} = \rho_l (\vec{v}_f - \vec{v}_i) \cdot \vec{n} \quad (3.34)$$

Où  $j$  est le flux normal de masse à l'interface qui est positif car nous traitons le cas de l'évaporation,  $\rho_g$  et  $\rho_l$  sont respectivement la masse volumique de la vapeur et du liquide ;  $\vec{v}_f$  et  $\vec{v}_g$  sont respectivement les vitesses de la vapeur et du liquide en  $z=h$  et  $\vec{v}_i$  est la vitesse de l'interface et  $\vec{n}$  le vecteur normal à l'interface.



Comme  $\rho_g / \rho_f \ll 1$  (typiquement  $10^{-3}$ ), l'équation précédente montre qu'au niveau de l'interface l'écart de vitesse entre le liquide et l'interface est beaucoup plus faible que celui correspondant à la phase gazeuse. Ainsi, le changement de phase crée d'importante accélération de la vapeur à l'interface, qui est compensé par « une poussée de vapeur » exerçant une force sur l'interface. La pression dynamique dans la phase gazeuse est beaucoup plus importante que dans la phase liquide, ce qui se traduit par :

$$\rho_g v_{g,i}^2 = \frac{j^2}{\rho_g} \gg \rho_f v_{f,i}^2 \quad (3.35)$$

Où  $v_{g,i}$  et  $v_{f,i}$  sont respectivement les composantes normales de la vitesse de la vapeur et du liquide à l'interface. Pendant l'évaporation, tous les points de l'interface de la goutte n'ont pas le même taux d'évaporation  $j$ . Les bords de la goutte sont plus proches de la plaque chauffante que ne l'est le centre de la goutte. Le flux d'évaporation n'est pas constant sur toute la goutte. Il est plus élevé au bord de la goutte qu'en son centre. Cependant, le terme de poussée de vapeur est important seulement dans les cas où les flux de chaleurs sont élevés. En supposant que la masse volumique, la viscosité et la conductivité thermique du liquide sont plus élevées que celle du gaz, le bilan d'énergie à l'interface s'écrit :

$$-k \frac{\partial T}{\partial z} = jL \quad (3.36)$$

Où  $k$  est la conductivité thermique du liquide,  $T$  la température et  $L$  la chaleur latente de vaporisation. Cette dernière équation montre que toute l'énergie conduite par l'interface est transformée en énergie de vaporisation.

Les contraintes normale et tangentielle à l'interface dans le cas d'un changement de phase sont données par :

$$-\frac{j^2}{\rho_g} - \bar{\bar{\Sigma}} \cdot \vec{n} \cdot \vec{n} = \kappa \sigma(T) \quad (3.37)$$

$$\bar{\bar{\Sigma}} \cdot \vec{n} \cdot \vec{t} = \bar{\nabla} \sigma \cdot \vec{t} \quad (3.38)$$

Où  $\bar{\bar{\Sigma}}$  est le tenseur des contraintes de la phase liquide,  $\vec{n}$  et  $\vec{t}$  les vecteurs unitaires normaux et tangentiels,  $\kappa$  la courbure de l'interface et  $\sigma$  la tension de surface du liquide.

Nous savons qu'au niveau de l'interface liquide/solide

$$T = T_c \quad (3.39)$$

Palmer et ses collaborateurs (Palmer 1976) ont défini une relation constitutive entre la température de l'interface  $T_i$  et le flux de masse à l'interface. Cette relation s'écrit sous forme linéarisée :

$$\widetilde{K}j = T_i - T_s \quad (3.40)$$

Avec

$$\widetilde{K} = \frac{T_s^{3/2}}{\alpha \rho_g L} \left( \frac{2\pi R_g}{M_w} \right)^{1/2} \quad (3.41)$$

Où  $T_s$  est la température de saturation,  $\alpha$  un coefficient d'ajustement,  $R_g$  la constante des gaz parfait et  $M_w$  la masse molaire de la vapeur.

### 2.3.2 Modèle d'évaporation limité par la diffusion de la vapeur

Dans ce modèle, où l'évaporation est limitée par la diffusion par le transfert de masse, le flux d'évaporation à l'interface s'écrit :

$$j = k_m (\rho_{\text{int}}^v - \rho_{\infty}^v) \quad (3.42)$$

Où  $k_m$  est le coefficient de transfert de masse,  $\rho_{\text{int}}^v$  la masse volumique de la vapeur à l'interface et  $\rho_{\infty}^v$  la masse volumique à l'infini. Ce modèle est analogue à celui utilisé en thermique avec le coefficient de transfert de chaleur.

Lorsque l'écart entre la température à l'infini et à l'interface n'est pas trop important, nous pouvons développer en série de Taylor la masse volumique en fonction de la température :

$$\rho_{\text{int}}^v = \rho_{\infty}^v + \left. \frac{d\rho}{dT} \right|_{\text{int}} (T_{\text{int}} - T_{\infty}) \quad (3.43)$$

L'équation (3.42) se réduit à :

$$j = k_m \left. \frac{d\rho}{dT} \right|_{\text{int}} (T_{\text{int}} - T_{\infty}) \quad (3.44)$$

En utilisant la relation de Clausius-Clapeyron, et la loi des gaz parfait, nous déduisons que :

$$j = \frac{k_m \rho_{\text{int}}^v M_w L}{R_g T_{\infty}} (T_{\text{int}} - T_{\infty}) \quad (3.45)$$

### 2.3.3 Adimensionnalisation

Dans le cas de l'évaporation, le bilan de masse donné par l'équation (3.33) doit être modifié en ajoutant un terme de perte de masse  $EJ$ . Le bilan de masse s'écrit alors :

$$\frac{\partial H}{\partial \tau} = \nabla \cdot \left[ H^3 \nabla \left( -\nabla^2 H - \Pi(H) \right) \right] - EJ \quad (3.46)$$

Où  $E$  est le nombre d'évaporation, qui correspond au rapport des temps caractéristiques de viscosité et d'évaporation. Ce nombre s'écrit :

$$E = \frac{k\Delta T}{\rho\nu L} \quad (3.47)$$

Où  $k$  est la conductivité thermique du liquide,  $\Delta T$  la différence entre la température de chauffe et la température de saturation,  $\rho$  la masse volumique du liquide,  $\nu$  la viscosité cinématique du liquide et  $L$  la chaleur latente de vaporisation.

Sous forme adimensionnelle, la relation constitutive (3.40) s'écrit :

$$KJ = \frac{T - T_s}{T_c - T_s} \text{ à } Z=H \quad (3.48)$$

Avec

$$K = \tilde{K} \frac{k}{H_0 L} \quad (3.49)$$

Le bilan d'énergie à l'interface (3.36) devient :

$$\frac{\partial \left( \frac{T - T_s}{T_c - T_s} \right)}{\partial Z} = -J \quad (3.50)$$

Nous déterminons le flux de masse  $J$  à partir des relations (3.39) et (3.48). Il s'écrit :

$$J = \frac{1}{H + K} \quad (3.51)$$

Finalement, nous déterminons l'équation d'évolution de la hauteur qui s'écrit sous forme adimensionnée :

$$\boxed{\frac{\partial H}{\partial \tau} = \nabla \cdot \left[ H^3 \nabla \left( -\nabla^2 H - \Pi(H) \right) \right] - \frac{E}{H + K}} \quad (3.52)$$

### 3. *Evaporation d'une goutte de solution polymérique*

A partir des équations de la lubrification décrivant l'évaporation d'une goutte de solvant pur, nous allons introduire le polymère. Schwartz et ses collaborateurs (Schwartz, Roy et al. 2001) se sont intéressés à l'évaporation d'un film mince de résine en solution sur des surfaces présentant des hétérogénéités chimiques, c'est-à-dire sur une surface hydrophile présentant des zones plus hydrophiles. Ce modèle fait intervenir une « hauteur de résine » qui est résolu en même temps que l'équation de la lubrification pour un solvant seul.

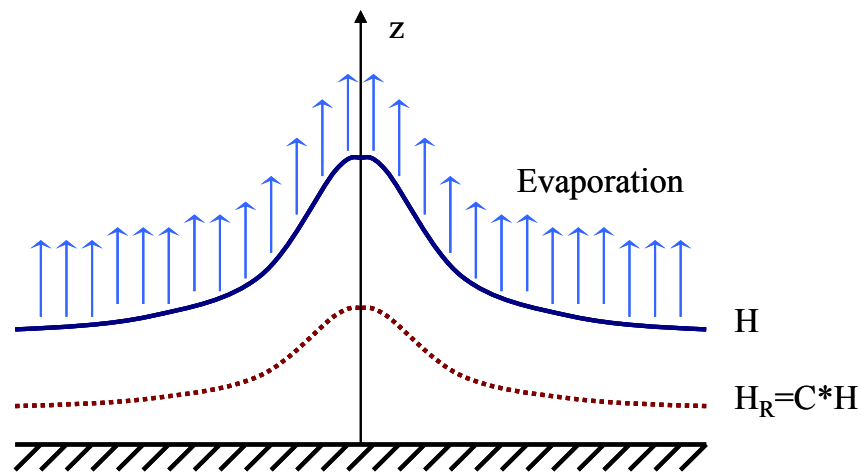


Figure 3-3 : Modèle de hauteur de résine

#### 3.1 Modèle de « hauteur de résine »

A partir des travaux de Schwartz et col. (Schwartz, Roy et al. 2001) sur l'évaporation d'un film de solution polymérique et du modèle de l'évaporation d'une goutte de solvant pur développé avec la méthode de la lubrification, nous allons créer un modèle permettant de simuler l'évaporation d'une goutte de solution polymérique. La notion de polymère est introduite en définissant une hauteur de résine  $h_R$ . Cette hauteur de résine  $h_R$  s'écrit :

$$h_R \equiv ch \quad (3.53)$$

Où  $h$  est la hauteur de la goutte et  $c$  la concentration.

En supposant que le film de résine se comporte de la même manière qu'un film liquide, et que la concentration en polymère est constante sur l'épaisseur de la goutte, nous pouvons écrire que le flux de résine  $J_R$  est égal :

$$J_R = cJ \quad (3.54)$$

Comme la résine est non volatile, et en utilisant les équation (3.30) et (3.53), l'évolution de la hauteur de résine en fonction du temps s'écrit :

$$\frac{\partial h_R}{\partial t} = -\nabla \cdot \left[ \frac{ch^3}{3\mu} \nabla \left( \sigma \nabla^2 \frac{h_R}{c} + \pi(h) \right) \right] \quad (3.55)$$

L'évaporation n'étant pas uniforme à la surface de la goutte, des gradients de concentration peuvent apparaître. Ces gradients sont partiellement atténués par la diffusion. En supposant que le flux de diffusion obéit à la loi de Fick, le flux de diffusion du polymère s'écrit :

$$J_R^{(D)} = -Dh_R \nabla c \quad (3.56)$$

Le coefficient de diffusion D peut être une constante mais également une fonction de la concentration. Nous ajoutons cette équation à l'équation (3.55) pour obtenir celle de l'évolution de la hauteur de la résine. Nous obtenons donc :

$$\frac{\partial h_R}{\partial t} = -\nabla \cdot \left[ \frac{ch^3}{3\mu} \nabla \left( \sigma \nabla^2 \frac{h_R}{c} + \pi(h) \right) \right] - \nabla \cdot (Dh_R \nabla c)$$

### 3.2 Influence de la concentration sur les paramètres

#### 3.2.1 Influence sur la viscosité

A partir des premières caractérisations rhéologiques réalisées dans le chapitre 2 (tableau 2-5) sur des solutions de polymères, nous savons que la viscosité est une fonction croissante de la concentration en polymère (Thomas and Thomas 1960; Budtov 1976).

Pour simplifier, dans un premier temps, nous supposons que la viscosité varie comme une fonction exponentielle de la concentration, que nous écrivons:

$$\mu = \mu_0 e^{a(c-c_0)} \quad (3.57)$$

où  $\mu_0$  est la viscosité de la solution à une concentration de  $c_0$ .

#### 3.2.2 Influence sur le taux d'évaporation

A mesure que la concentration augmente, nous supposons que l'évaporation est ralentie (Schwartz, Roy et al. 2001; Ozawa, Nishitani et al. 2005; Okuzono, Ozawa et al. 2006). Dans notre cas, nous écrivons :

$$E = E_0 (1 - c)^\nu \quad (3.58)$$

Où  $E_0$  est le taux d'évaporation du solvant pur et  $\nu$  un coefficient compris entre 0 et 1. Cette valeur de  $\nu$  permet de s'assurer que l'évaporation se déroule en un temps fini (Schwartz, Roy et al. 2001).

Nous pouvons aussi écrire que :

$$E = \frac{E_0 (1 - c)^\nu}{H + K}$$

### 3.2.3 Influence sur le coefficient de diffusion du polymère

Nous pouvons raisonnablement supposer que le coefficient de diffusion du polymère diminue à mesure que la concentration augmente (Lee, Park et al. 1991).

Nous écrivons ce coefficient sous la forme :

$$D = D_0 (1 - C) \quad (3.59)$$

### 3.3 Adimensionnement des équations

Les équations sont résolues sous leur forme adimensionnée. Les grandeurs utilisées sont les suivantes :

$$H = \frac{h}{h_0} \quad X = \frac{x}{R_0} \quad Y = \frac{y}{R_0} \quad \tau = \frac{t}{T_c}$$

$h_0$  est la hauteur initiale au centre de la goutte,  $R_0$  le rayon initial et  $T_c$  le temps

caractéristique défini par  $T_c = \frac{3\mu_0 R_0^4}{\sigma h_0^3}$ .

L'évolution de la hauteur  $h$  de la goutte devient :

$$\frac{\partial H}{\partial \tau} = -\nabla \cdot \left[ \frac{H^3}{e^{a(c-c_0)}} (\nabla \nabla^2 H + \nabla \Pi) \right] - E_0 (1 - C)^\nu \quad (3.60)$$

Où

$$\Pi(H) = \frac{1}{H^*} \frac{R_0^2}{H_0^2} \frac{(n-1)(m-1)}{(n-m)} (1 - \cos(\theta)) \left[ \left( \frac{H^*}{H} \right)^n - \left( \frac{H^*}{H} \right)^m \right] \quad (3.61)$$

L'équation décrivant la hauteur de la résine devient :

$$\frac{\partial H_R}{\partial \tau} = -\nabla \cdot \left[ \frac{cH^3}{e^{a(c-c_0)}} \left( \nabla \nabla^2 \frac{H_R}{c} + \nabla \Pi \right) \right] + \nabla \cdot \left( DH_R \nabla \frac{H_R}{H} \right) \quad (3.62)$$

#### 4. La méthode des éléments finis avec le logiciel Comsol©

Le modèle développé par Darona-Frassy (Darona-Frassy 2008) et celui de Schwartz (Schwartz, Roy et al. 2001) sont des modèles bidimensionnels. En raison de l'axisymétrie des gouttes étudiées, nous avons choisi de réaliser un modèle unidimensionnelle axisymétrique de ces équations. Cela nous permet de raccourcir les temps de calculs (inférieur à 24h) en étudiant une géométrie plus simple. Notons que ce modèle ne permet pas la prise de toutes les géométries, il faut se limiter à des cas où la géométrie est axisymétrique. Nous avons choisi le logiciel Comsol© pour implémenter nos équations. Nous trouverons, en annexe A, des captures d'écran montrant l'utilisation du logiciel Comsol© pour résoudre notre problème.

##### 4.1 La méthode des éléments finis

La méthode des éléments finis (FEM) est une méthode qui permet de résoudre une équation aux dérivées partielles dotée de conditions aux limites. Elle est basée sur la technique d'approximation par éléments finis (Jaroslav Jirousek 2009) qui permet d'approcher une fonction dans un espace donné à partir de la connaissance de ces valeurs en certains nœuds du domaine (figure 3-4). Pour cela le domaine d'étude de la fonction est divisé en sous domaines élémentaires appelés éléments. A l'aide de fonctions d'approximation (fonction test) ayant un domaine de validité limité à l'élément, une approximation de la valeur de la fonction en tout point de cet élément peut être faite.

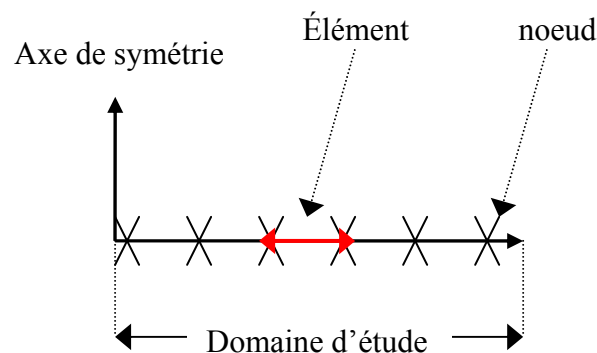


Figure 3-4 : Discrétisation spatiale

Dans les paragraphes suivants, nous présentons simplement l'équation à résoudre sur chaque élément déterminé par l'abscisse d'un nœud ( $r_1$ ) et de son suivant ( $r_2$ ).

##### 4.2 Etalement de goutte

Soit  $\widehat{H}$  et  $\widehat{P}$  les fonctions tests associées respectivement à la hauteur  $H$  et à la pression  $P$ , et  $\widehat{H}'$  et  $\widehat{P}'$  les fonctions tests dérivées respectives.

L'équation (3.30) devient :

$$\int_{r_1}^{r_2} \widehat{H} \frac{\partial H}{\partial \tau} r dr = \int_{r_1}^{r_2} \widehat{H} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r H^3 \frac{\partial P}{\partial r} \right] dr \quad (3.63)$$

Or par définition de l'intégrale d'un produit, nous pouvons écrire :

$$\int_{r_1}^{r_2} \widehat{H} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r H^3 \frac{\partial P}{\partial r} \right] dr = \left[ \widehat{H} r H^3 \frac{\partial P}{\partial r} \right]_{r_1}^{r_2} - \int_{r_1}^{r_2} \widehat{H}' r H^3 \frac{\partial P}{\partial r} dr$$

Le premier terme du membre de gauche s'élimine d'élément en élément. Il sera finalement pris en compte au niveau des conditions limites. Nous obtenons alors la forme faible associée à l'évolution de la hauteur qui s'écrit :

$$\int_{r_1}^{r_2} \widehat{H} \frac{\partial H}{\partial \tau} r dr = - \int_{r_1}^{r_2} \widehat{H}' r H^3 \frac{\partial P}{\partial r} dr$$

La seconde équation (3.31) concernant l'évolution de la pression s'écrit en formulation faible :

$$\begin{aligned} \int_{r_1}^{r_2} \widehat{P} (P + \Pi(H)) dr &= - \int_{r_1}^{r_2} \widehat{P} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \frac{\partial H}{\partial r} \right] dr \\ \text{Or } \int_{r_1}^{r_2} \widehat{P} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \frac{\partial H}{\partial r} \right] dr &= \left[ \widehat{P} r \frac{\partial H}{\partial r} \right]_{r_1}^{r_2} - \int_{r_1}^{r_2} \widehat{P}' r \frac{\partial H}{\partial r} dr \end{aligned}$$

D'où

$$\int_{r_1}^{r_2} \widehat{P} (P + \Pi(H)) dr = \int_{r_1}^{r_2} \widehat{P}' r \frac{\partial H}{\partial r} dr$$

### 4.3 Evaporation de goutte de solvant pur

A partir des équations décrivant l'étalement d'une goutte, un terme supplémentaire de perte de masse est à ajouter dans la formulation faible en éléments finis. L'équation décrivant la hauteur s'écrit alors en formulation faible :

$$\int_{r_1}^{r_2} \widehat{H} \frac{\partial H}{\partial \tau} r dr = - \int_{r_1}^{r_2} \widehat{H}' r H^3 \frac{\partial P}{\partial r} dr - \int_{r_1}^{r_2} \widehat{H} \frac{E}{H + K} r dr$$

### 4.4 Evaporation de goutte de solution polymérique

En réalisant les mêmes calculs faits pour exprimer la forme faible des équations de la lubrification traitant l'évaporation d'une goutte, nous déterminons les formes faibles associées à l'évaporation d'une goutte de solution polymérique.

Nous obtenons finalement :

$$\int_{r_1}^{r_2} \widehat{H} \frac{\partial H}{\partial \tau} r dr = - \int_{r_1}^{r_2} \widehat{H}' \frac{H^3}{e^{a(C-C_0)}} \frac{\partial P}{\partial r} r dr - \int_{r_1}^{r_2} \widehat{H} \frac{E(1-C)^v}{H + K} r dr$$



$$\int_{r_1}^{r_2} \overline{H_R} \frac{\partial H_R}{\partial \tau} r dr = - \int_{r_1}^{r_2} \overline{H} \frac{CH^3}{e^{a(C-c_0)}} \frac{\partial P}{\partial r} r dr$$

#### 4.5 Condition initiale

Nous supposons que, initialement, la goutte a la forme d'un parabolioïde. Cette condition s'écrit :

$$H(R, \tau = 0) = \max \left[ H^* + H_0 \left( 1 - \left( \frac{R}{R_0} \right)^2 \right), H^* \right]$$

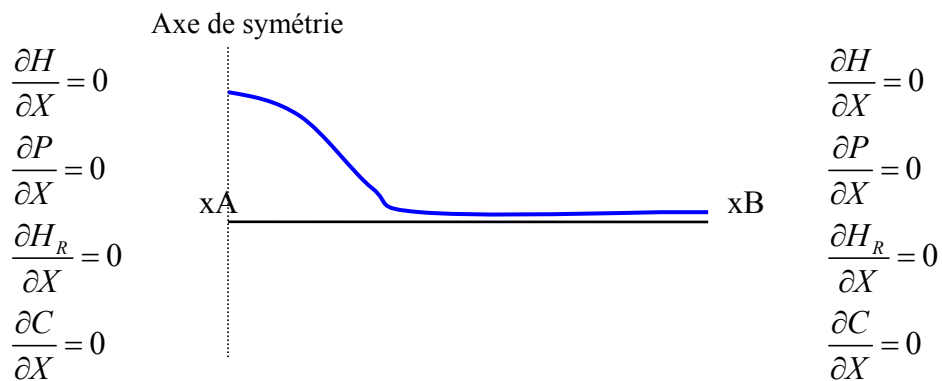
Nous imposons également une pression nulle soit  $P(X, \tau = 0) = 0$  et  $\frac{\partial P}{\partial X}(X, \tau = 0) = 0$ .

Nous supposons qu'initialement la concentration est homogène dans tout le domaine de calcul. Cela revient à imposer  $C(X, \tau = 0) = C_0$ .

Finalement, la hauteur de résine est initialisé par  $H_R(X, \tau = 0) = C_0 * H(X, \tau = 0)$

#### 4.6 Condition limite

Pour les conditions limites, nous devons imposer :



## 5. *Etalement de goutte sur une surface*

L'équation de la lubrification à résoudre pour traiter l'étalement d'une goutte sur une surface partiellement mouillante est:

$$\frac{\partial H}{\partial \tau} = \nabla \cdot \left[ H^3 \nabla \left( -\nabla^2 H - \Pi(H) \right) \right]$$

### 5.1 Surface totalement mouillante

Dans ce paragraphe, le modèle numérique a été testé sur des surfaces totalement mouillantes, c'est-à-dire des surfaces pour lesquelles l'angle de contact attendu est égale à 0°. Dans ce cas, le terme de pression de disjonction n'est pas pris en compte et est annulé en utilisant le couple (n,m)=(3,1). La hauteur du film précurseur n'intervient alors que dans les conditions initiales. L'équation de la lubrification pour une surface totalement mouillante résolue est donc :

$$\frac{\partial H}{\partial \tau} = \nabla \cdot \left[ H^3 \nabla \left( -\nabla^2 H \right) \right] \quad (3.64)$$

La figure 3-5 représente l'évolution de la hauteur au centre de la goutte en fonction du temps pour différentes hauteurs de films précurseur. Dans le tableau suivant, figurent les tailles de maille de chaque cas. Nous rappelons que le domaine d'étude est compris entre les abscisses 0 et 5.

h*	Nombre d'éléments	Taille de maille
0,05	300	0,017
0,01	300	0,017
0,005	3000	0,0017
0,001	3000	0,0017
0,0005	30000	0,00017

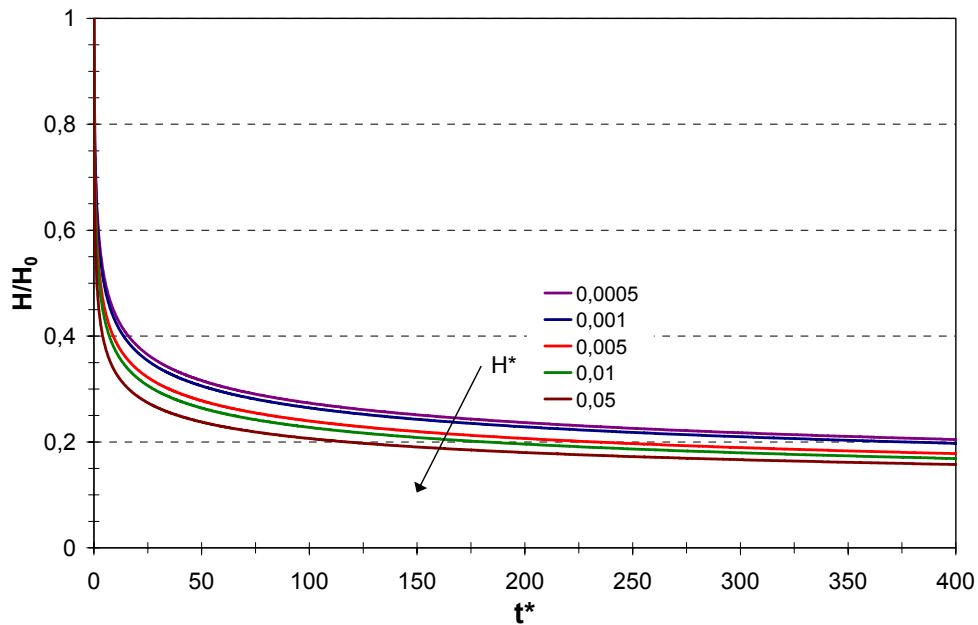


Figure 3-5 : Evolution de la hauteur au centre de la goutte pour différentes valeurs de  $H^*$

Nous observons que plus la hauteur du film précurseur est grande, plus l'étalement est favorisé et rapide.

Dans le tableau 3-1, nous présentons les paramètres d'interpolation des courbes d'étalement de la hauteur au centre de la goutte en fonction du temps pour différentes valeurs de  $H^*$ . Les paramètres sont obtenus par interpolation avec une loi puissance afin de vérifier la loi de Tanner (Tanner 1979) sur l'étalement de goutte. Nous vérifions bien que l'évolution de la hauteur au centre de la goutte est en loi puissance. L'exposant est correctement approché ( $\approx 0.2$ ) pour toutes les hauteurs de film précurseur testé. Par contre, le modèle développé n'évalue pas très bien le coefficient devant le terme en puissance, la meilleure approximation étant obtenue pour une hauteur de film précurseur très petite (0.0005). Cela dit, les valeurs obtenues ne sont pas si éloignées des valeurs obtenues par Schwartz (Schwartz 1998) et Gaskell (Gaskell, Jimack et al. 2004).

H*	Ce travail		Schwartz (Schwartz 1998)		Gaskell (Gaskell, Jimack et al. 2004)		Julie Frassy (Daron- Frassy 2008)	
	K	$\beta$	K	$\beta$	K	$\beta$	K	$\beta$
0.05	0.507	0.19	0.61	0.2	0.615	0.196	0.649	0.2
0.01	0.612	0.21	-	-	-	-		
0.005	0.641	0.21	0.68	0.2	0.696	0.187	0.739	0.2
0.001	0.694	0.21	-	-	-	-		
0.0005	0.713	0.21	0.75	0.2	-	-	0.75	0.2

**Tableau 3-1 : Comparaison des coefficients de la loi puissance pour l'évolution de la hauteur au centre de la goutte en fonction du temps lors de l'étalement sur une surface totalement mouillante.**

La hauteur du film précurseur conditionne la taille de maille. Plus la hauteur du film précurseur sera proche de sa valeur physique (c'est-à-dire  $h^*$  petit), plus le nombre de maille est grand et finalement c'est le temps de calcul total qui devient très long (1h pour  $h^*=0.0005$  contre 2 min pour  $h^*=0.01$ ).

Bien que la meilleure solution exige une hauteur de film précurseur très petite, nous avons choisi de travailler avec une hauteur de film précurseur égale à 0.01. En effet, le but final de ce travail est la réalisation d'un modèle de lubrification décrivant l'évaporation d'une solution polymérique et comme nous l'avons montré dans les paragraphes précédents, un tel modèle se compose de 4 équations couplées à résoudre. Donc finalement, pour obtenir des temps de calcul acceptable, c'est cette valeur de  $h^*=0.01$  que nous avons retenu. Nous utilisons une station Fujitsu-Siemens (double quad-Core XEON X5355 à 2.66GHz, 32 Go de RAM, 2 disques durs de 500Go chacun) qui permet de réaliser les calculs en quelques minutes pour l'étalement d'une goutte.

## 5.2 Surface partiellement mouillante

Après avoir vérifié le bon fonctionnement du modèle sur des surfaces totalement mouillantes, nous nous proposons de le vérifier pour des surfaces partiellement mouillantes. Dans ce cas, le terme de pression de disjonction est pris en compte et s'écrit :

$$\Pi(H) = \frac{1}{H^*} \frac{r_0^2}{h_0^2} \frac{(n-1)(m-1)}{(n-m)} (1 - \cos(\theta)) \left[ \left( \frac{H^*}{H} \right)^n - \left( \frac{H^*}{H} \right)^m \right] \quad (3.65)$$

Pour ce travail, nous avons retenu une taille de maille égale à 0,0033.

### 5.2.1 Angle de contact à l'équilibre sans coefficient correcteur

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats de l'étalement d'une goutte sur une surface partiellement mouillante sans modification du terme de pression de disjonction. La couple (n,m) utilisé est le couple (9,3). L'angle de contact obtenu après étalement est comparé avec l'angle de contact imposé dans le modèle (tableau 3-2). L'erreur de calcul est définie comme

$$erreur = \frac{|\theta_{attendu} - \theta_{obtenu}|}{\theta_{attendu}}.$$

$\theta_{attendu} (^{\circ})$	$\theta_{obtenu} (^{\circ})$	erreur (%)
10	9.6	4
20	18.6	7
30	26.7	11
40	34	15
50	39	22
60	44	27

**Tableau 3-2 : Comparaison des angles de contact attendu et obtenu après étalement**

Nous observons que plus l'angle de contact est élevé, plus l'erreur devient importante. Ce modèle n'est pas directement utilisable pour simuler précisément l'étalement d'une goutte sur une surface partiellement mouillante, car l'angle de contact imposé n'est pas obtenu. Un coefficient correcteur va être introduit pour corriger ces écarts.

### 5.2.2 Angle de contact à l'équilibre avec coefficient correcteur

Un coefficient correcteur  $coefn$  a été introduit dans le modèle (Darona-Frassy 2008) afin de reproduire l'angle de contact à l'équilibre. L'équation de la pression de disjonction s'écrit alors :

$$\Pi(H) = \frac{1}{H^*} \frac{r_0^2}{h_0^2} \frac{(n-1)(m-1)}{(n-m)} (1 - \cos(\theta)) \left[ coefn \left( \frac{H^*}{H} \right)^n - \left( \frac{H^*}{H} \right)^m \right] \quad (3.66)$$

Dans le tableau ci-dessous sont présentées les valeurs de ce paramètre pour différentes valeurs d'angle de contact.

$\theta_{attendu} (^{\circ})$	coefn	$\theta_{obtenu} (^{\circ})$	erreur (%)
10	0.9	9.90	1
20	0.75	19.8	1
30	0.50	30.5	1.7
40	0.34	39.1	2.3
50	0.18	48.45	3
60	0.07	57	5

**Tableau 3-3 : Valeur du coefficient correcteur *coefn* en fonction de l'angle de contact**

Au delà de 60°, les calculs ne convergent pas, la solution est instable.

Une loi d'évolution linéaire est trouvée pour ce coefficient correcteur en fonction de l'angle de contact, elle s'exprime sous la forme :

$$coefn = 0.0183 \theta + 1.0753 \quad (3.67)$$

où  $\theta$  est l'angle de contact (exprimé en °).

Nous observons, que grâce à ce coefficient, les angles de contact obtenus correspondent bien aux angles de contact attendus. Des calculs supplémentaires ont permis de montrer que le coefficient correcteur est indépendant de la taille du film précurseur.

## **6. *Evaporation de solution polymérique***

### **6.1 Présentation générale du code de calcul**

Nous avons précédemment décrit toutes les équations nécessaires à la modélisation de l'évaporation d'une goutte de solution polymérique sur une surface chauffée. Nous allons détailler, dans cette partie, le fonctionnement du modèle. Nous faisons remarquer que le nombre d'évaporation a été choisi afin d'obtenir un rapport entre le diamètre final et le diamètre initial correspondant aux expériences.

Nous précisons que tous les graphiques de simulation numérique sont présentés sous forme adimensionnés.

#### **6.1.1 Influence du maillage**

Afin d'étudier l'influence du maillage sur les résultats, plusieurs calculs ont été réalisés avec différentes tailles de maille. Nous avons choisis les trois tailles de mailles suivantes : 0.05. 0.01. 0.005.

Les valeurs des paramètres sont les suivantes :

- Concentration initiale  $c_0=0.01$  ;
- Nombre d'évaporation  $E=1$ .

Nous présentons la forme des films de polymères finaux en fonction de la taille de maille, c'est-à-dire la hauteur de résine HR en fonction de la position.

A partir de la figure 3-6, nous observons que pour les 3 tailles de mailles testées, les profils sont assez semblables. Les diamètres des films sont proches mais la valeur de la hauteur de la couronne (coffee stain) est moindre à mesure que le maillage est affiné.

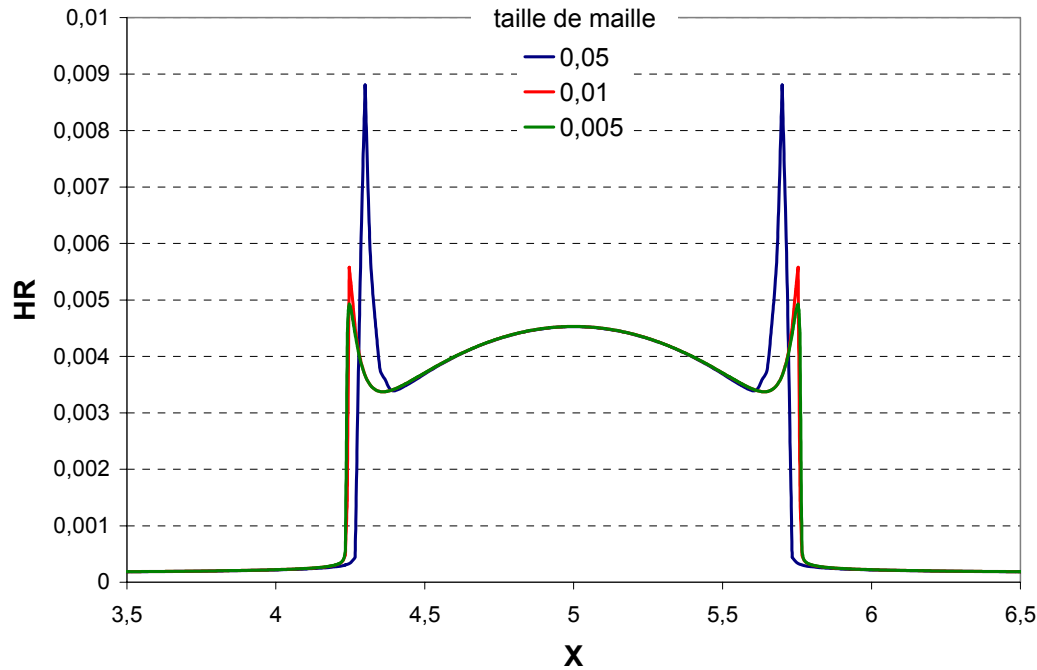


Figure 3-6: Influence de la taille de maille sur la forme finale du film de polymère

### 6.1.2 Evolution de la concentration et de la hauteur de résine au cours du temps

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'évolution de la concentration et de la hauteur de résine au cours du temps. Nous avons choisis les paramètres de calculs suivants :

- Concentration initiale :  $c_0=0.03$  ;
- Coefficient de diffusion  $D=0.1$  ;
- Nombre d'évaporation  $E=20$  ;
- Coefficient d'évaporation  $\nu=0.5$  ;
- Taille de maille : 0,0033.

#### 6.1.2.1 Evolution de la concentration au cours du temps

La carte de concentration en polymère à différents instants, représentée par la figure 3-7, représente l'évolution de la concentration sur tout le domaine de calcul. Initialement, la concentration valait  $c_0=0.03$  à  $t^*=0$ . En fin d'évaporation, à  $t^*=4$ , la concentration est très proche de 1.



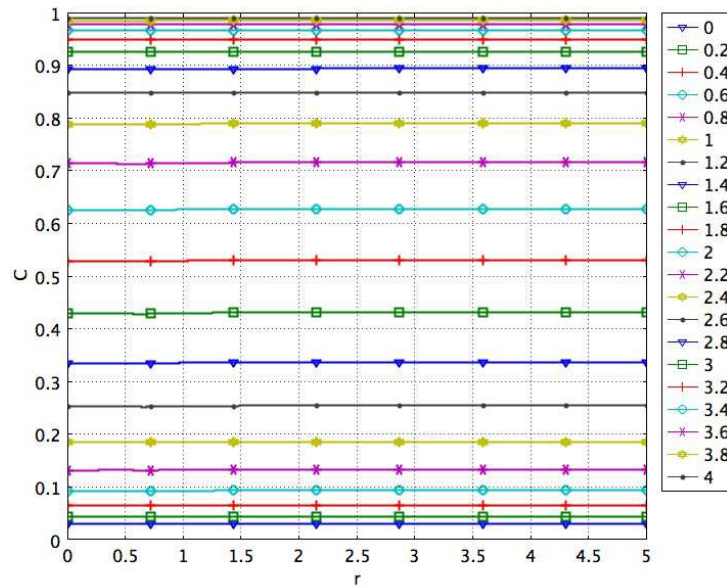


Figure 3-7 : Evolution de la concentration au cours du temps

#### 6.1.2.2 Evolution de la hauteur de résine au cours du temps

Initialement la hauteur de résine est confondue avec la hauteur de la goutte à un facteur multiplicatif près. Nous avons donc à  $t^*=0$ , une hauteur de résine sous une forme de calotte sphérique. Puis à mesure que le solvant s'évapore, la hauteur de résine varie pour finalement former un « coffee stain ».

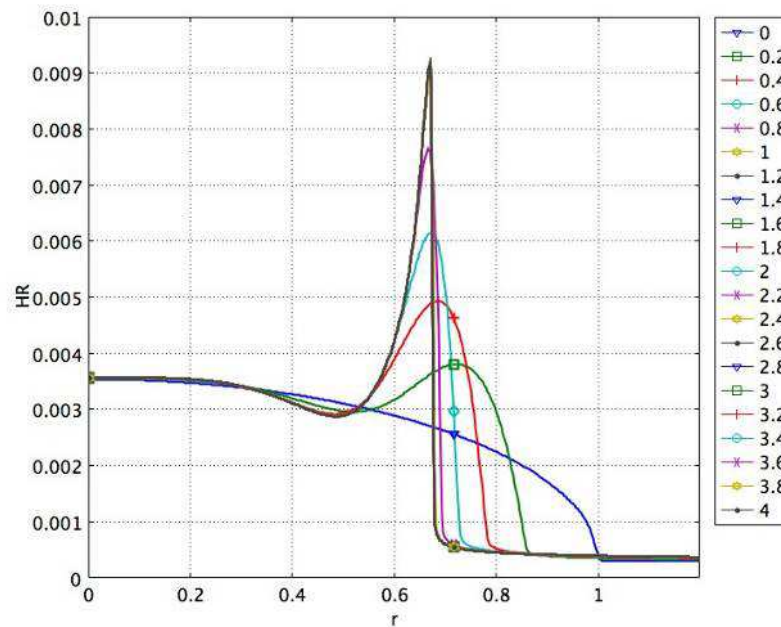


Figure 3-8 : Evolution de la hauteur de résine au cours du temps

## 6.2 Influence des différents paramètres

A partir de l'exemple précédent correspondant au cas réel d'une goutte de PVPh DMSO de concentration initiale de 3,13%, nous proposons de regarder l'influence des autres paramètres tels que le nombre d'évaporation, la concentration initiale et la valeur de l'angle de contact.

### 6.2.1 Nombre d'évaporation

Le cas précédent a été fixé avec un nombre d'évaporation  $E=40$ . Nous avons fait varier  $E$  entre 1 et 100. Nous rappelons que le nombre  $E$  est directement lié à la température d'évaporation (chapitre 3). La figure 3-9 présente les formes finales des films obtenus pour ces différentes valeurs de  $E$ . Nous rappelons que les conditions initiales sont identiques pour tous les résultats présentés.

Nous observons, à partir de la figure 3-9 et de la figure 3-10, que plus l'évaporation est rapide ( $E$  élevé) plus le diamètre du film final est grand et que le film a la forme d'un « coffee stain ». Inversement lorsque  $E$  diminue, le diamètre diminue et les hauteurs des pics de la couronne sont plus grandes. Lorsque le nombre d'évaporation est suffisamment petit, ici  $E=1$ , le « coffee stain » disparaît au profit d'une calotte sphérique. D'après toutes ces observations, nous pouvons affirmer que le code de calcul développé est représentatif de ce qui se passe expérimentalement.

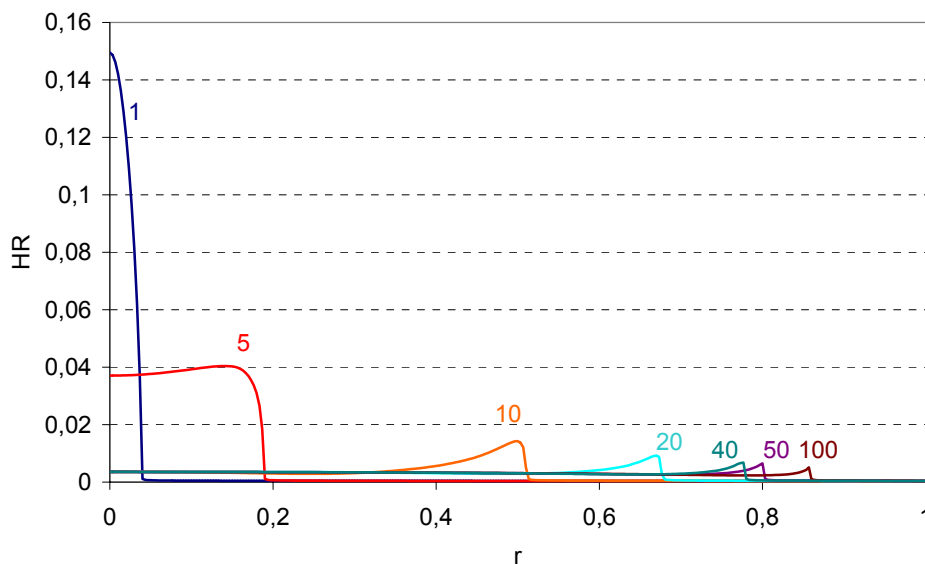
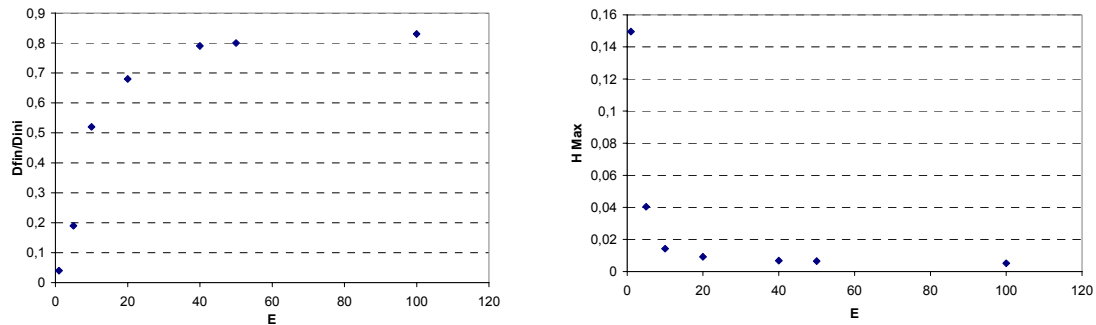


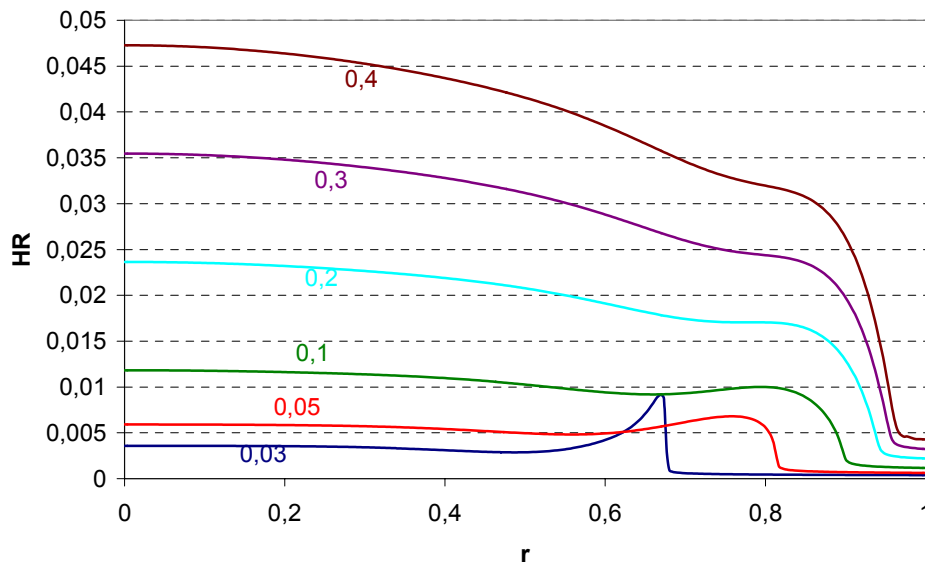
Figure 3-9: Influence du nombre d'évaporation sur la forme finale du film de polymère



**Figure 3-10 : Evolution du rapport du diamètre final par rapport au diamètre initial en fonction du nombre d'évaporation**

### 6.2.2 Concentration initiale

Des calculs supplémentaires ont été réalisés en prenant en compte des concentrations plus élevées. La figure 3-11 représente la forme finale des films polymériques obtenus en fonction de la concentration initiale en polymère de la solution. A partir de cette figure, nous pouvons faire deux constatations : tout d'abord, nous observons qu'à partir d'une certaine concentration, le diamètre du film polymérique n'évolue quasiment pas. Ensuite, nous remarquons que lorsque la concentration initiale augmente, des calottes sphériques (ou presque sphérique) sont formés et non-plus des « coffees stain », formés pour des concentrations initiales basses.

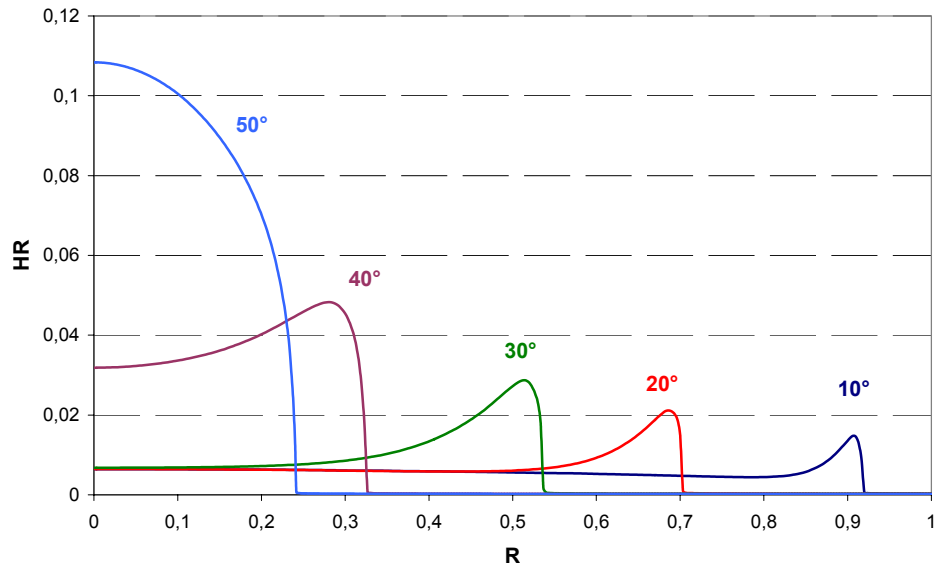


**Figure 3-11 : Influence de la concentration initiale sur la forme finale des films polymériques**

### 6.2.3 Angle de contact

Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'étudier l'évaporation d'une goutte de solution polymérique pour différents angle de contact d'équilibre. Pour cette étude, nous avons choisis

$E_0=2$ .  $c_0=0.01$ , les autres paramètres restant identiques. La figure 3-12 suivante montre les profils des films de polymères obtenus après évaporation du solvant.



**Figure 3-12 : Influence de l'angle de contact sur la forme finale des films polymériques.**

Nous observons que la taille finale du film de polymère est dépendante de la valeur de l'angle de contact à l'équilibre. Plus l'angle d'équilibre est élevé, plus le rayon du film final est faible. Ce résultat est assez logique car l'augmentation de l'angle de contact ne favorise pas l'étalement. De plus, nous remarquons qu'à partir d'une valeur d'angle de contact supérieure à 50°, le « coffee stain » disparaît.

Nous en déduisons que pour une concentration donnée et à un taux d'évaporation donné, il existe un angle de contact d'équilibre critique. En dessous de cet angle critique, des « coffee stain » sont formés tandis qu'au dessus, c'est une calotte sphérique qui est formé.

## **7. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons justifié le choix du modèle que nous avons retenu pour simuler l'évaporation d'une goutte de solution polymérique. Ce modèle repose sur la méthode de la lubrification, à laquelle nous avons ajouté le modèle de hauteur de résine développé par Schwartz pour l'évaporation de film. Le modèle de hauteur de résine a été adapté pour pouvoir résoudre le cas de l'évaporation d'une goutte de solution polymérique.

Ensuite, nous avons décrit théoriquement comment obtenir les équations de la lubrification et expliquer le modèle de hauteur de résine. Nous avons présenté les équations du modèle par la méthode des éléments finis dans une formulation 1D axisymétrique.

Une première validation a été présentée sur l'étalement de goutte en l'absence d'évaporation. L'introduction d'un coefficient correcteur dans le terme de pression de disjonction a permis de corriger certains défauts du modèle initial et d'obtenir les bons angles de contact à l'équilibre. Notre modèle permet de travailler sur des surfaces dont l'angle de contact est compris entre 0 et 60°.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés directement à l'évaporation d'une goutte de solution polymérique, sujet principal de ce sujet de thèse. Les calculs réalisés montrent que les deux types de films obtenus après l'évaporation du solvant peuvent être des calottes sphériques ou des « coffee stain ». Nous avons également montré l'influence de la concentration initiale, du nombre d'évaporation et de l'angle de contact sur la forme finale des films de polymères.

Nous reviendrons sur cette dernière partie dans le chapitre 5.

## Chapitre 4 Evaporation de goutte de solvant sur une surface chauffée

*L'évaporation de goutte est un sujet d'étude important tant d'un point de vu fondamental qu'applicatif. De nombreux domaines d'applications sont liés à l'évaporation de gouttes : l'impression jet d'encre (De Gans, Duineveld et al. 2004), les bio-puces (ADN, protéines, oligosaccharides) (Dugas, Broutin et al. 2005), la fabrication de lentilles de polymères (Chen, Chiu et al. 2008), la météorologie (Chaumat and Brenguier 2001), la combustion (Law 1982).*

*Dans ce chapitre, l'évaporation d'une goutte de solvant sur une surface chauffée est étudiée. Les résultats expérimentaux sont présentés puis confrontés aux résultats de simulations numériques.*

## 1. Etude expérimentale

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'évaporation de goutte de solvant sur différentes surfaces, décrite dans le chapitre 2. Nous rappelons que le DMSO est le solvant qui permet de dissoudre les polymères utilisés pour protéger les sites de la puce lors des étapes de masquage. Pour cette raison, c'est le DMSO qui va être utilisé pour les expériences. Nous ne considérons pas le toluène car le polymère PIB soluble dans le toluène ne peut pas être éjecté par les dispositifs d'éjection piézo-électrique.

Nous utilisons les trois surfaces décrites dans le chapitre 2. Pour rappel, les trois surfaces étudiées sont:

1. une surface hydrophile ;
2. une surface hydrophobe ;
3. une surface structurée chimiquement composé des deux précédentes surfaces (Figure 4-1).

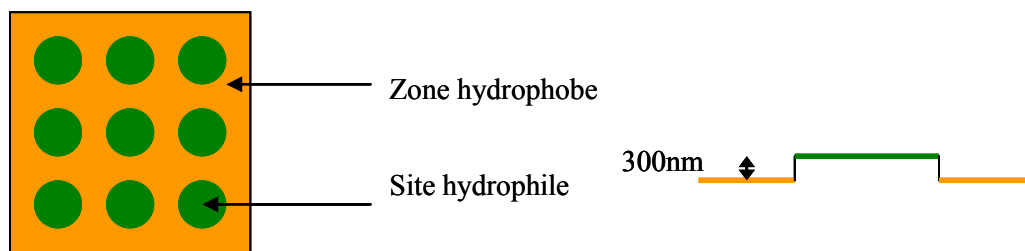


Figure 4-1: Représentation schématique d'une surface structurée chimiquement hydrophile hydrophobe

### 1.1 Comparaison des profils expérimentaux de gouttes à l'équilibre sur différentes surfaces avec les profils théoriques

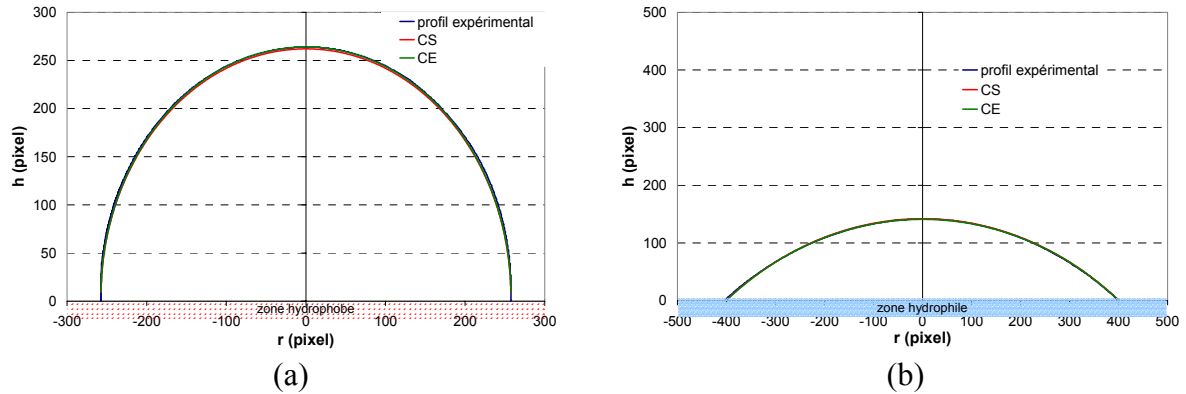
Dans ce paragraphe, les profils de gouttes posées sur trois types de surfaces (hydrophobe, hydrophile, structurée hydrophile-hydrophobe) sont présentés (Figure 4-2 et Figure 4-3). Ces profils sont comparés avec les modèles analytiques développés par Meric et Erbil (Erbil and Meric 1997; Meric and Erbil 1998). Les deux modèles utilisés sont :

- Modèle de calotte sphérique (Meric and Erbil 1998), noté CS ;
- Modèle de calotte ellipsoïdale (Erbil and Meric 1997), noté CE.

#### 1.1.1 Surface homogène

Comme le montre la figure 4-2, une très bonne interpolation est réalisée avec les deux modèles entre les profils expérimentaux et théoriques sur les deux surfaces homogènes de référence. Le Modèle CS permet de parfaitement décrire le profil des gouttes et donc d'affirmer que les gouttes ont un profil de calotte sphérique, et que la gravité n'a pas d'effet sur le profil de la goutte. En effet, si la goutte était soumise à la gravité, une déformation de la surface aurait été observée et le modèle CE l'aurait bien décrit.

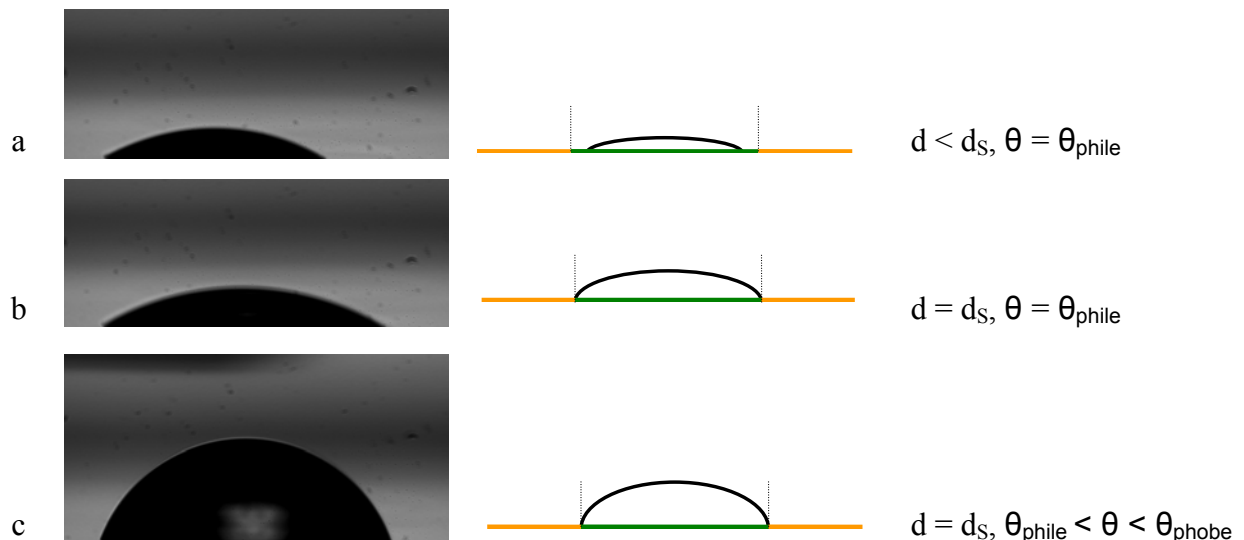
Le calcul de la longueur capillaire donnait pour le DMSO une longueur de 2mm. Les gouttes étudiées ont une taille inférieure à 1mm. Les effets de la gravité sont donc bien négligeables.



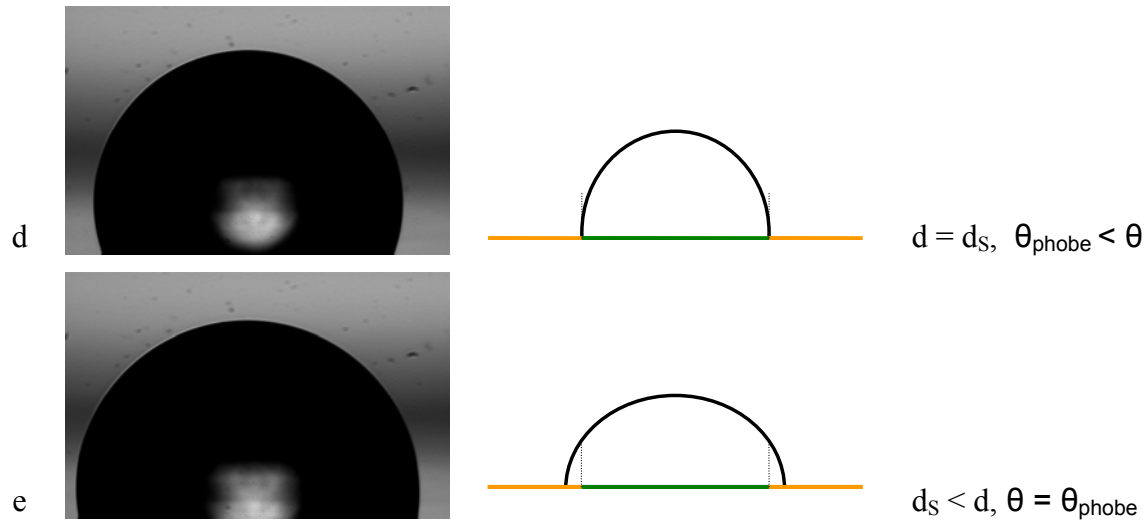
**Figure 4-2: Comparaison des profils expérimentaux et théoriques d'une goutte de DMSO posée sur différents surfaces. (a) surface hydrophobe. L'angle de contact est égal à  $88^\circ$  ; (b) surface hydrophile. L'angle de contact est égal à  $39^\circ$ .**

### 1.1.2 Surface hétérogène structurée chimiquement

Dans le cas d'une surface hétérogène structurée chimiquement par une zone hydrophile entourée d'une zone hydrophobe, le comportement est totalement différent de celui observé sur une surface homogène. Afin de rendre compte de cette différence, un volume croissant de fluide a été déposé sur la surface et une photo a été prise après chaque augmentation du volume. Cinq configurations d'équilibre qui ont pu être observées (Figure 4-3). Notons  $d$  le diamètre de la goutte,  $d_s$  le diamètre du site hydrophile et  $\theta$  l'angle de contact de la goutte,  $\theta_{phile}$  l'angle de contact que fait la goutte avec la surface hydrophile et  $\theta_{phobe}$  l'angle de contact correspondant à la surface hydrophobe. Nous avons utilisé une surface sur laquelle les sites hydrophobes ont un diamètre de  $650\mu m$ .







**Figure 4-3 : Représentation des cinq configurations d'équilibre observables sur une surface structurée par une zone circulaire hydrophile entourée d'une zone hydrophobe.**

La première configuration d'équilibre (Figure 4-3– a) correspond à un volume de fluide suffisamment faible tel que le site hydrophile ne soit recouvert que partiellement par le liquide. Dans ce cas, le fluide est présent uniquement sur la zone hydrophile. L'angle de contact mesuré correspond à l'angle de contact de la zone hydrophile. Il n'y a donc pas d'influence de la zone hydrophobe dans cette configuration.

A mesure que nous augmentons le volume de fluide, le site hydrophile devient totalement recouvert tout en conservant un angle de contact correspondant à celui de la zone hydrophile (Figure 4-3– b). Il n'y a pas de débordement de fluide sur la zone hydrophobe pour le moment. La ligne de contact est piégée en raison de la discontinuité de la mouillabilité de surface. Ce phénomène a déjà été décrit par Lenz et Lipowsky (Lenz and Lipowsky 1998) qui expliquent que l'angle de contact ne satisfait pas l'équation d'équilibre de Young (1.68) du fait de la discontinuité de mouillabilité de la surface.

$$\Delta p = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.68)$$

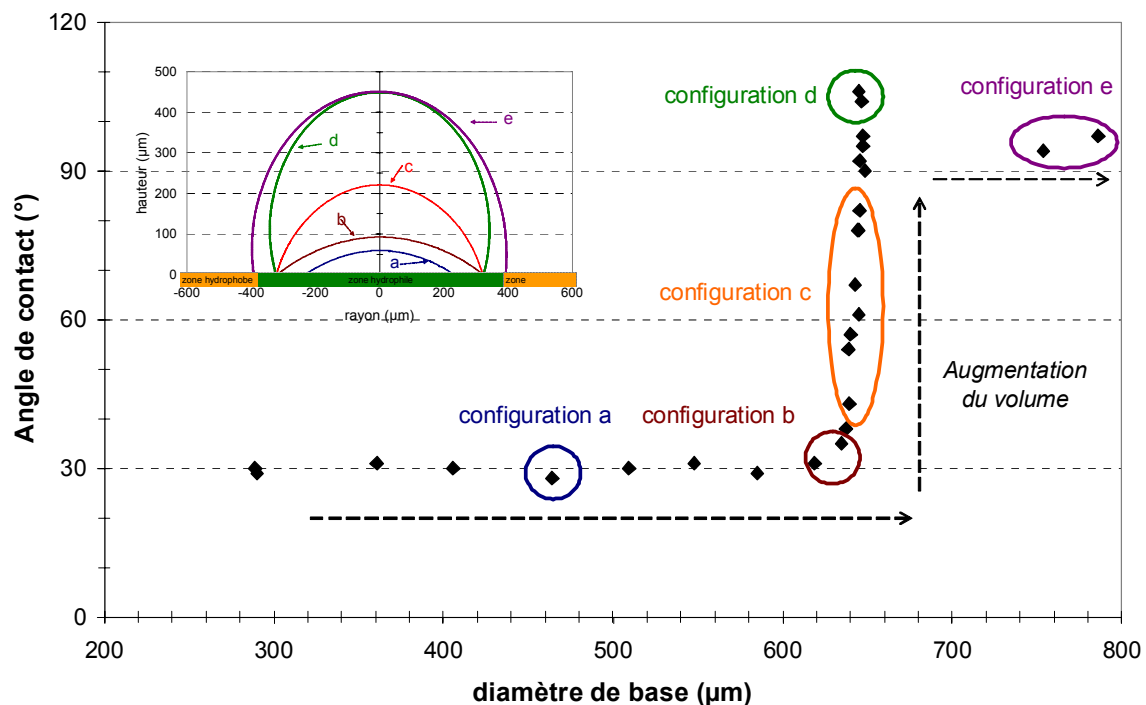
En continuant à augmenter le volume, la goutte reste confinée dans le site hydrophile et la valeur de l'angle de contact est comprise entre la valeur de l'angle de contact de la zone hydrophile et celui de la zone hydrophobe (Figure 4-3– c).

En poursuivant l'augmentation de volume, l'angle de contact prend une valeur supérieure à la valeur de l'angle de contact de la zone hydrophobe, en conservant à nouveau son diamètre (Figure 4-3– d). Une explication est possible pour comprendre cette nouvelle configuration : En effet, la discontinuité de mouillabilité nécessite un surcroît d'énergie pour pouvoir déborder sur la zone hydrophile, ce qui expliquerait la haute valeur de l'angle de contact. Les angles de contact des surfaces sont les angles à l'équilibre. Si l'hystérésis du DMSO sur la

surface hydrophobe est grande, la goutte peut atteindre des valeurs plus élevées que son angle d'équilibre. En l'absence de la discontinuité, cet angle n'aurait pas été facilement observable, la géométrie de la goutte aurait changé pour revenir à un état d'équilibre.

Enfin, lorsque le volume de fluide est suffisamment important, le diamètre de la goutte est supérieur à celui du site et l'angle de contact prend alors la valeur de l'angle de contact correspondant à la surface hydrophobe (Figure 4-3– e).

Une autre représentation de ces cinq configurations est présentée sur la figure 4-4. Cette figure représente l'évolution de l'angle de contact en fonction du diamètre de base de la goutte. Nous observons très clairement les cinq configurations décrites précédemment. Nous observons que lors de l'augmentation du volume, la taille de la goutte varie tout en conservant un diamètre quasi constant.



**Figure 4-4: Evolution de l'angle de contact en fonction du diamètre de base sur une surface structurée chimiquement lors de l'augmentation progressive du volume de la goutte**

Nous avons montré que sur une surface structurée hydrophile/hydrophobe, la goutte peut avoir 5 états d'équilibre. Nous avons réussi à observer ces 5 configurations car nous ajoutons de très petite goutte (environ 10 pL).

D'autres travaux ne font mention que de 4 configurations. Nous supposons que la taille des gouttes élémentaires, que nous ajoutons pour grossir la goutte posée sur la surface, a permis d'augmenter le volume très progressivement en conservant une goutte (sur la surface) de taille inférieure au millimètre, et a rendu possible l'observation des cinq configurations.

Dans le travail de thèse de Vadillo (Vadillo 2007), il a observé quatre configurations (a, b, c, e). La nature des surfaces est identiques dans notre travail et le sien. La taille de la goutte et le

volume des gouttes élémentaires sont différents. Il travaille avec des sites de diamètre 3 et 4 mm, dimension supérieure à la longueur capillaire. Les effets de gravité ne sont pas négligeables, contrairement à notre cas.

## 1.2 Evaporation d'une goutte sur une surface à température constante

Dans le procédé de fabrication d'une bio puce par synthèse supportée, un film de polymère est obtenu à partir de l'évaporation d'une goutte de solution polymérique. C'est pourquoi, dans ce paragraphe, nous traitons le cas de l'évaporation d'une goutte de solvant sur une surface à température constante.

Dans le cadre de ce travail, la température est au maximum égale à 80°C. Du fait de la haute valeur de la température de vaporisation du DMSO (189°C), le phénomène Leidenfrost, qui correspond à une goutte en lévitation sur une surface très chaude en raison de la présence de vapeur entre la goutte et la surface (Figure 4-5), ne sera pas observé (Leidenfrost 1756). Il y a bien impact de la goutte sur la surface chaude, puis l'évaporation démarre.

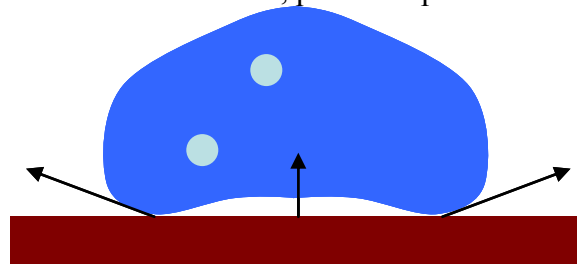


Figure 4-5 : Représentation schématique de l'effet Leidenfrost

Pour cette étude, le substrat est maintenu à une température constante grâce à un dispositif Peltier. Le dépôt du volume de fluide est réalisé avec un robot Microdrop directement sur la surface préalablement mise en température. Enfin, les conditions de travail sont les conditions normales de pression et températures (21°C à 1 atmosphère), dans une atmosphère contrôlée de salle blanche de microélectronique.

### 1.2.1 Influence du type de surface

Deux types de surfaces sont considérés : une surface homogène hydrophile et une surface homogène hydrophobe. Les angles de contact ont pour valeurs respectives 15° et 89°, mesurés avec du DMSO.

#### 1.2.1.1 Surface homogène hydrophile

La figure 4-6 suivante montre l'évolution de la hauteur, du diamètre de contact lors de l'évaporation d'une goutte de DMSO sur une surface hydrophile. La mesure de l'angle de contact est très difficile et n'a pu être réalisé en raison d'une imprécision trop grande.

Cependant, à partir des films vidéo, l'évolution de ces trois grandeurs se décompose en 3 modes :

1. Le diamètre est constant et la hauteur décroît tant que l'angle de contact est supérieur à l'angle de recul.
2. L'angle de contact atteint la valeur de l'angle de recul, le diamètre diminue alors pour retrouver une position d'équilibre (phénomène stick and slip (Noblin, Buguin et al. 2004)).
3. Si le nouvel angle de contact est supérieur à l'angle de recul, à nouveau, la hauteur diminue à diamètre fixé etc...

Ces modes ne sont pas observables sur la figure 4-6, car ce sont des phénomènes rapides et les moyens de capture vidéo dont nous disposons ne le permettaient pas.

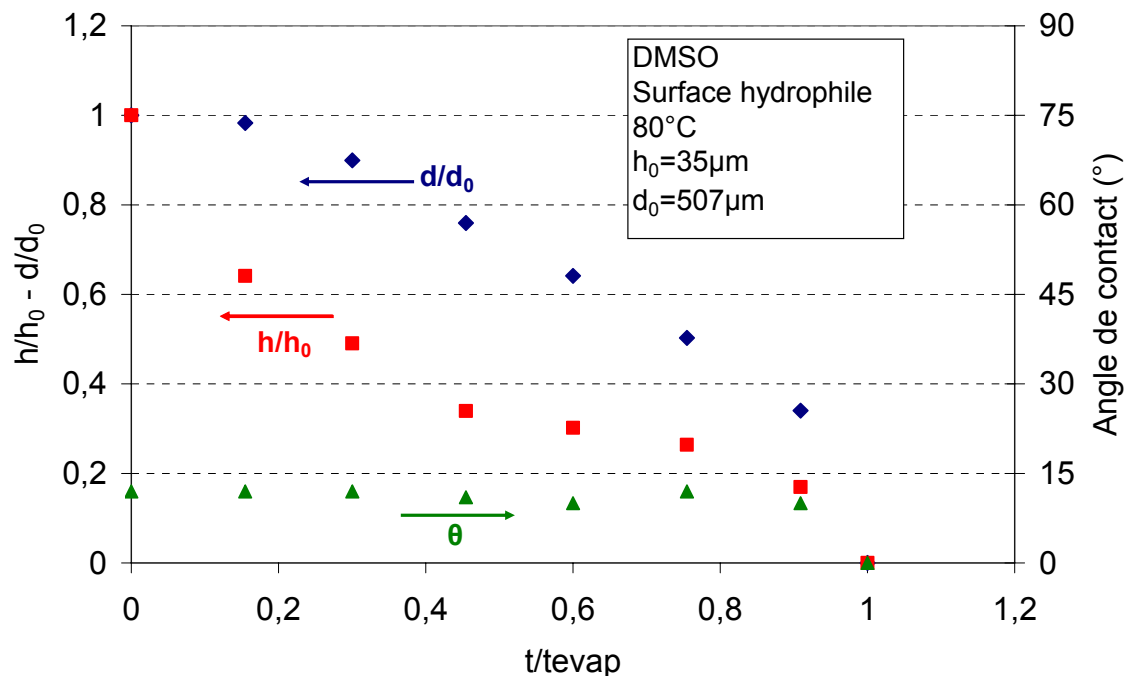


Figure 4-6: Evolution du diamètre et de la hauteur lors de l'évaporation à 80° d'une goutte de DMSO sur une surface hydrophile

### 1.2.1.2 Surface homogène hydrophobe

La figure 4-7 présente l'évolution de la hauteur, du diamètre de contact et de l'angle de contact lors de l'évaporation d'une goutte de DMSO sur une surface hydrophobe. Nous observons que l'évaporation se déroule à angle de contact constant et le diamètre et la hauteur diminuent progressivement. En fin d'évaporation, une accélération du phénomène est observée en observant les pentes des courbes de la hauteur et du diamètre.

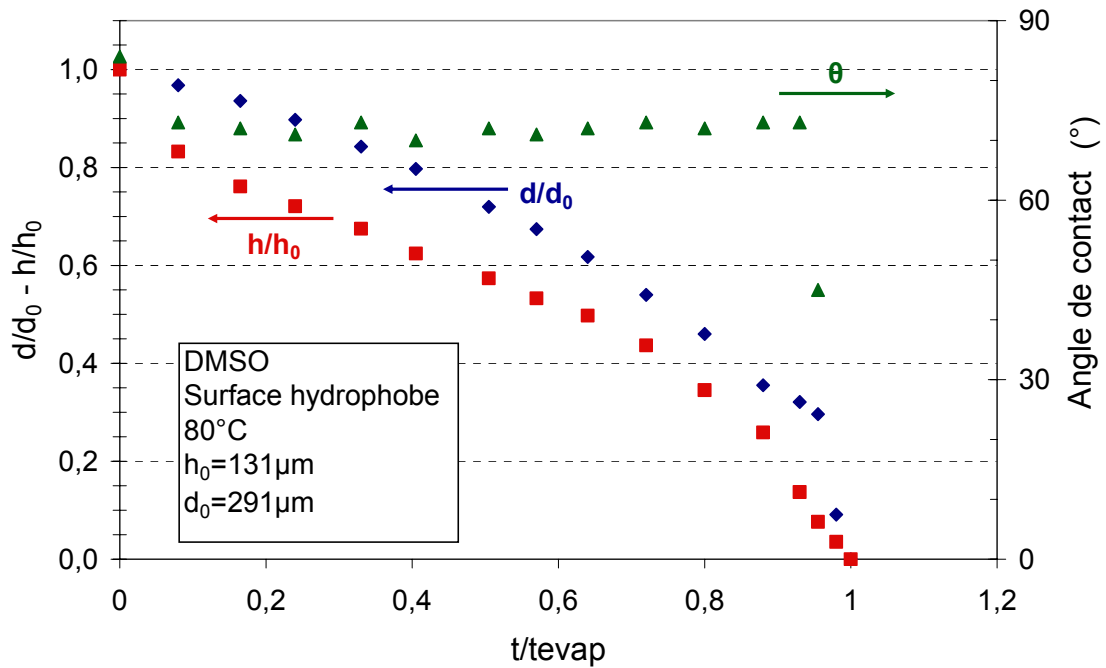


Figure 4-7: Evolution de la hauteur, du diamètre et de l'angle de contact d'une goutte de DMSO sur une surface hydrophobe à 80 °

### 1.2.2 Influence du solvant

Pour étudier l'influence du solvant sur le phénomène d'évaporation, trois fluides ont été utilisés : l'eau, le DMSO et le toluène.

L'évaporation du toluène, fluide très volatil, n'a pas pu être faite car les moyens expérimentaux ne le permettaient pas. A température ambiante (environ 20°C), dès que la goutte de toluène est posée sur une surface, elle s'évapore aussitôt, et en moins de 2 à 3 s, la goutte a disparu.

Cependant, pour l'eau et le DMSO, aucune difficulté n'est apparue. La goutte d'eau et de DMSO ne s'évapore pas immédiatement comme le toluène à température ambiante. Pour l'eau, il faut un minimum de 30s pour qu'elle s'évapore selon le volume déposé. Pour le DMSO, ce temps est encore plus grand de l'ordre d'une à plusieurs minutes.

Dans le paragraphe précédent, il est montré que l'angle de contact a une importance fondamentale dans le phénomène d'évaporation. L'interaction entre la surface et deux fluides est différente car les fluides n'ont pas la même tension de surface.

### 1.2.3 Influence de la température

Nous avons considéré plusieurs températures de chauffage. A partir de l'analyse des vidéos, nous déterminons le temps d'évaporation en regardant le moment où le fluide disparaît de l'image. Nous avons une précision moyenne d'environ 0,2s. La figure 4-8 montre l'évolution

des temps d'évaporation en fonction de la température de chauffage imposée pour des gouttes de tailles différentes de DMSO. Les autres courbes figurent en annexe B. Quel que soit le solvant (eau, DMSO) ou la surface (hydrophile, hydrophobe), nous observons que le temps d'évaporation varie comme une fonction puissance de la température.

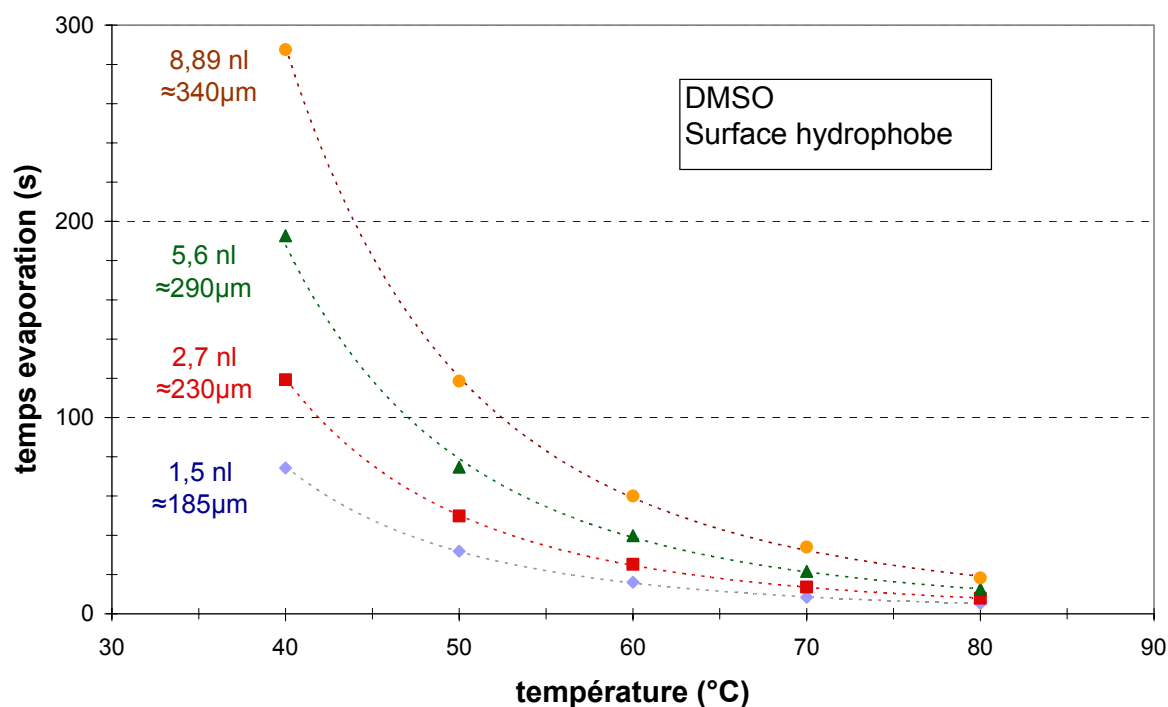


Figure 4-8: Temps d'évaporation pour différents volume de DMSO et différentes températures sur une surface hydrophobe

La loi puissance s'écrit sous la forme :

$$t_{\text{evap}} = AT^B$$

Où A et B sont deux coefficients déterminés à partir de l'interpolation des courbes.

Finalement, nous obtenons les coefficients pour l'eau et le DMSO sur les surfaces hydrophiles et hydrophobes, ils sont donnés dans le tableau

	V <sub>ini</sub> (nl)	Hydrophile			Hydrophobe		
		A	B	R <sup>2</sup>	A	B	R <sup>2</sup>
DMSO	8.89	-	-	-	540888982	-3,9152	0,9989
	5.60	256900101	-3.99	0.99	316545208	-3,8865	0,9991
	2.70	107286337	-3.9	0.99	212505322	-3,9005	0,9999
	1.50	-	-	-	117309928	-3,8661	0,9997
EAU	17.81	667961	-2,93	0,99	-	-	-
	14.14	464056	-2,88	0,99	-	-	-

	9,44	433517	-2,92	0,99	-	-	-
	5,97	268486	-2,88	0,99	-	-	-
	6,33	-	-	-	102433	-2,53	0,99
	10,53	-	-	-	135359	-2,52	0,99
	14,64	-	-	-	174352	-2,53	0,99
	18,97	-	-	-	233671	-2,57	0,99

**Tableau 4-1 : Paramètres de la loi puissance pour le temps d'évaporation en fonction de la température**

A partir du tableau 4-1, nous observons que le coefficient de puissance est dépendant du solvant. Pour le DMSO, ce coefficient a une valeur moyenne de 3.9 et 2.8 pour l'eau. Nous remarquons, que sur une surface donnée (hydrophile ou hydrophobe), ce coefficient est indépendant du volume initial. Sur la surface hydrophile, le coefficient pour le DMSO vaut 3.95 et 2.9 pour l'eau. Sur la surface hydrophobe, il est égal à 3,9 pour le DMSO et 2.55 pour l'eau.

Nous sommes surpris par la valeur du coefficient d'exposant pour l'eau sur les deux types de surfaces. Pour le DMSO, le coefficient est quasi constant tandis que pour l'eau, il est compris entre 2.55 et 2,9 soit un écart d'environ 12%.

Nous avons essayé de déterminer une loi pour le coefficient A mais les mesures faites ne sont pas suffisantes pour pouvoir donner une loi d'évolution. Des mesures supplémentaires apparaissent donc comme nécessaires.

### 1.3 Evaporation d'une goutte sur une surface à température croissante

#### 1.3.1 Protocole expérimental

Dans cette partie, la température du substrat n'est pas constante. Les conditions de chauffage sont identiques à celles du procédé de synthèse *in situ* des oligosaccharides. A l'aide d'un dispositif Peltier, la température de la surface d'étude est contrôlée. Une variation d'environ 55 °C de 20 à 75 °C est effectuée en 15s. Les réglages de l'appareil permettant de contrôler le dispositif Peltier ont été choisis afin de ne jamais dépasser 80° (Figure 4-9). Les dépôts de gouttes sont donc réalisés sur une surface dont la température est égale à la température ambiante, puis le chauffage est mis en route seulement après le dépôt de toutes les gouttes.

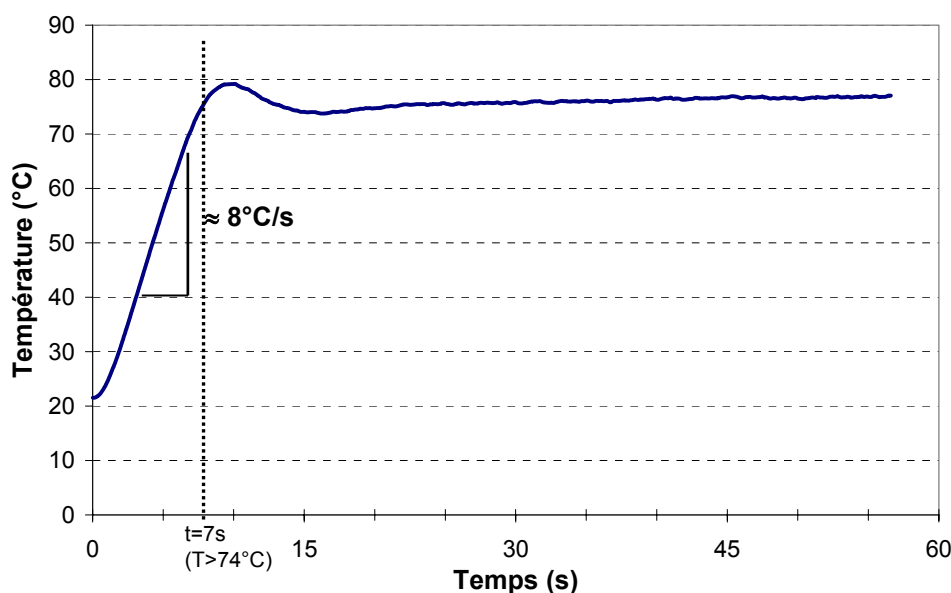


Figure 4-9: Rampe de montée en température imposée par le dispositif Peltier

Avec les tailles de gouttes de notre travail, nous nous attendons à des temps d'évaporation totale supérieure à 20s. Le paragraphe précédent ne donne des temps que pour une température constante. Dans ce paragraphe, nous devons tenir compte de la montée en température du dispositif de chauffage.

Nous commencerons par présenter les résultats concernant l'étude de surface chimiquement homogène (hydrophile et hydrophobe). Ensuite, les résultats concernant la surface hétérogène (structurée chimiquement par une zone hydrophile entourée d'une zone hydrophobe) sera présentée. Nous rappelons que la température sera toujours inférieure à 80°C afin de ne pas dégrader les oligosaccharides.

### 1.3.2 Surface homogène hydrophile et hydrophobe

Avant d'étudier la surface réelle employée dans le procédé de synthèse supportée d'oligosaccharide, il est nécessaire de bien connaître les deux surfaces de référence (hydrophile et hydrophobe) pour pouvoir comprendre les phénomènes intervenant sur la surface structurée.

#### 1.3.2.1 Surface hydrophile

Lors de l'évaporation d'une goutte de DMSO sur une surface hydrophile, nous observons que l'évaporation se déroule en 3 phases lorsque nous considérons l'angle de contact (Figure 4-10).

En comparaison avec le cas hydrophile à température constante, nous n'avions pas pu mesurer l'angle de contact au cours de l'évaporation. La courbe présentée par la figure 4-6 correspond à du DMSO s'évaporant sur une surface chauffée à 80°C. Or à cette température, le DMSO s'étale plus qu'à température ambiante et les moyens de mesures ne permettaient pas de déterminer des angles aussi faibles.



Dans le cas d'une montée croissante de la température, la mesure de l'angle est possible car les images sont nettes car l'étalement est moins important.

Pendant la première phase ( $t/t_{\text{evap}}=0$  à  $t/t_{\text{evap}}=0,23$ ), qui se déroule à angle de contact constant, il n'y a pas de variation du diamètre et de la hauteur. Cette première étape correspond à la mise en température de la plaque (Figure 4-9). Le DMSO est un solvant dont la température de vaporisation est égale à  $189^{\circ}\text{C}$ , et durant les cinq premières secondes, la température est inférieure à  $50^{\circ}\text{C}$ . L'évaporation à cette température  $50^{\circ}\text{C}$  est très faible, rappelons que la température de vaporisation du DMSO est  $189^{\circ}\text{C}$ . A partir des données du paragraphe 1.2.3, nous estimons l'évaporation, durant cette phase de chauffage, inférieure à 5% du volume initiale de la goutte. Cette évaporation minimale n'est pas observable avec les moyens dont nous disposons (la définition de nos images n'est pas assez élevée).

Pendant la seconde phase ( $t/t_{\text{evap}}=0,23$  à  $t/t_{\text{evap}}=0,5$ ), à angle de contact décroissant, une augmentation du diamètre (étalement) est observée puis une diminution jusqu'au début de la 3ème phase. Cette augmentation de diamètre possède un maximum vers 10s, ce qui correspond au moment où la température est maximale. L'augmentation de température modifie l'interaction entre la goutte et le substrat et modifie les tensions des surfaces en les abaissant (Adam 1941), ce qui accroît l'étalement.

Lors de la diminution de l'angle de contact, le diamètre diminue lorsque l'angle de contact atteint la valeur de l'angle de reculée, la goutte se trouve alors dans un nouvel état d'équilibre (différents diamètre, hauteur). Ce phénomène de déplacement de la ligne triple est rapide (à partir de la vitesse d'acquisition, nous pouvons estimer que le déplacement de la ligne de contact se passe en moins de 60 ms) et n'est pas directement observable avec les moyens dont nous disposons.

Lors de la troisième et dernière phase ( $t/t_{\text{evap}}=0,5$  à  $t/t_{\text{evap}}=1$ ); nous observons une diminution de plus en plus rapide du diamètre (la pente s'accroît de plus en plus), un angle de contact constant et une diminution de la hauteur, jusqu'à la complète disparition de la goutte. La figure 4-11 montre l'évolution de  $d^2$  en fonction du temps. Pendant la 3ème phase, nous observons une pente linéaire en fonction du temps dont le coefficient directeur est égal à -27096. Ce résultat n'est pas surprenant car l'évaporation se fait angle de contact constant (McHale, Rowan et al. 1998). Cet angle constant correspond à l'angle de reculé soit  $14^{\circ}$ .

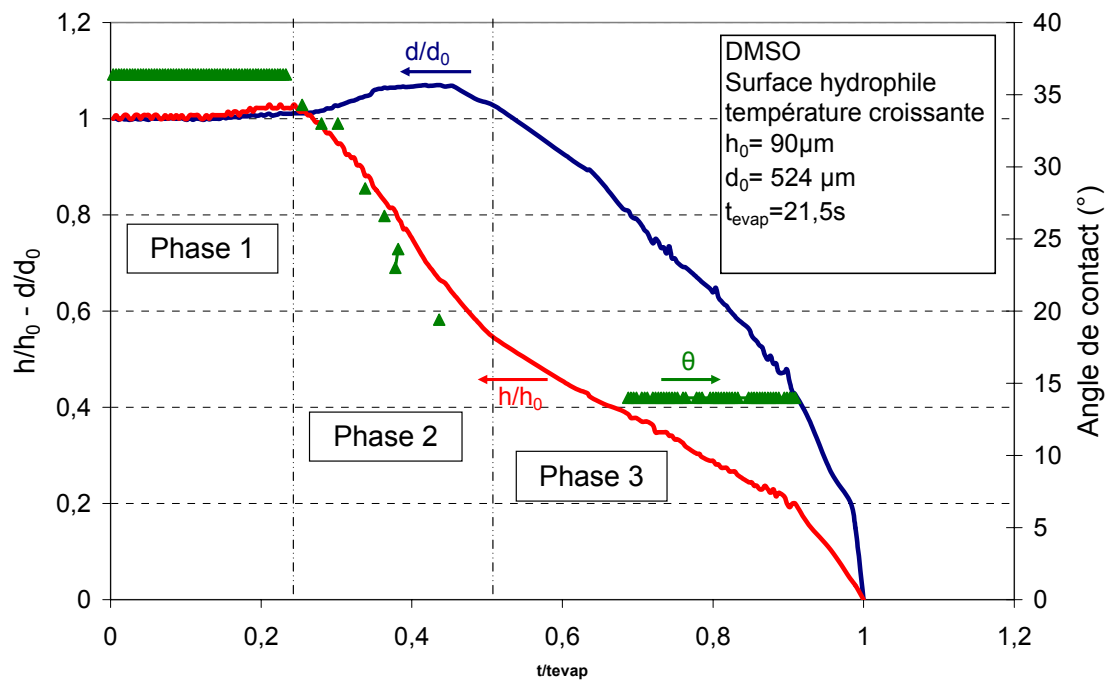


Figure 4-10 : Evolution de l'angle de contact, du diamètre et de la hauteur en fonction du temps lors de l'évaporation d'une goutte de DMSO sur une surface homogène hydrophile

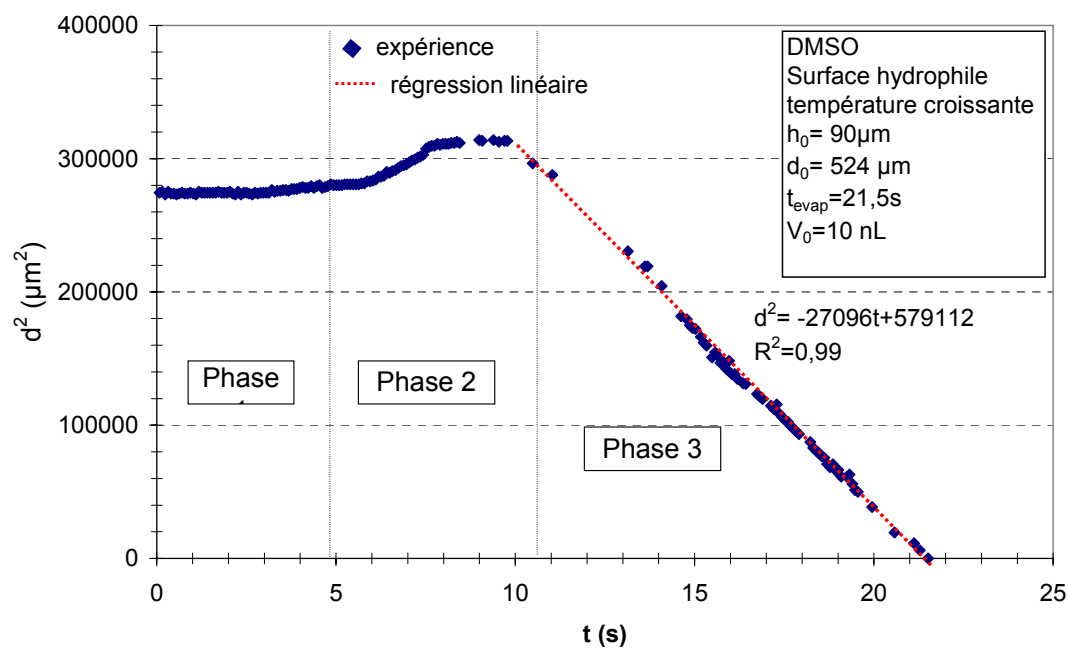


Figure 4-11 : Evolution de  $d^2$  en fonction du temps lors de l'évaporation d'une goutte de DMSO sur une surface homogène hydrophile

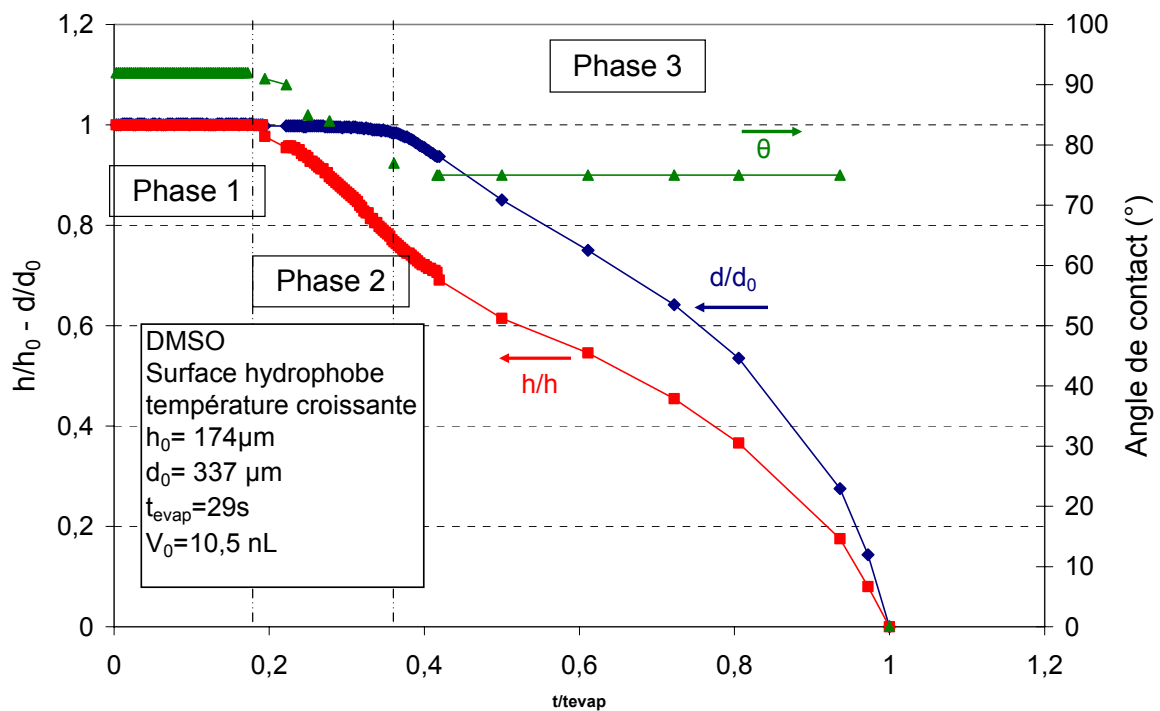
### 1.3.2.2 Surface hydrophobe

La figure 4-12 représente l'évolution de l'angle de contact, du diamètre, de la hauteur en fonction du temps d'une goutte de DMSO s'évaporant sur une surface hydrophobe chauffée. Nous observons que l'évaporation se déroule en trois phases.

La première phase, où l'angle de contact, le diamètre de base et la hauteur ne varient pas, correspond à la mise en température du substrat (figure 4-9). Dans cette première phase, l'évaporation n'a visiblement pas démarré. Nous estimons dans cette première phase, l'évaporation inférieure à 3% du volume initial.

Lors de la seconde phase, nous observons une diminution de l'angle de contact en même temps que la diminution de la hauteur. Lors de la seconde moitié de la seconde phase, le diamètre commence à diminuer. En effet, à mesure que l'angle de contact et la hauteur diminuent, la goutte n'est plus en équilibre, et voit son diamètre diminuer pour retrouver une configuration d'équilibre.

Pendant la troisième phase, où l'évaporation se déroule à angle de contact constant [6, 7], le diamètre et la hauteur diminuent en même temps. Cet angle est l'angle de recul évalué à  $77^\circ$  d'après la figure 4-13.



**Figure 4-12 : Evolution de l'angle de contact, du diamètre et de la hauteur en fonction du temps lors de l'évaporation d'une goutte de DMSO sur une surface homogène hydrophobe**

La figure 4-13 montre l'évolution de  $d^2$  en fonction du temps. Nous observons que la variation de  $d^2$  en fonction du temps est linéaire lorsque l'évaporation se passe à angle de contact constant (McHale, Rowan et al. 1998) (phase 3).

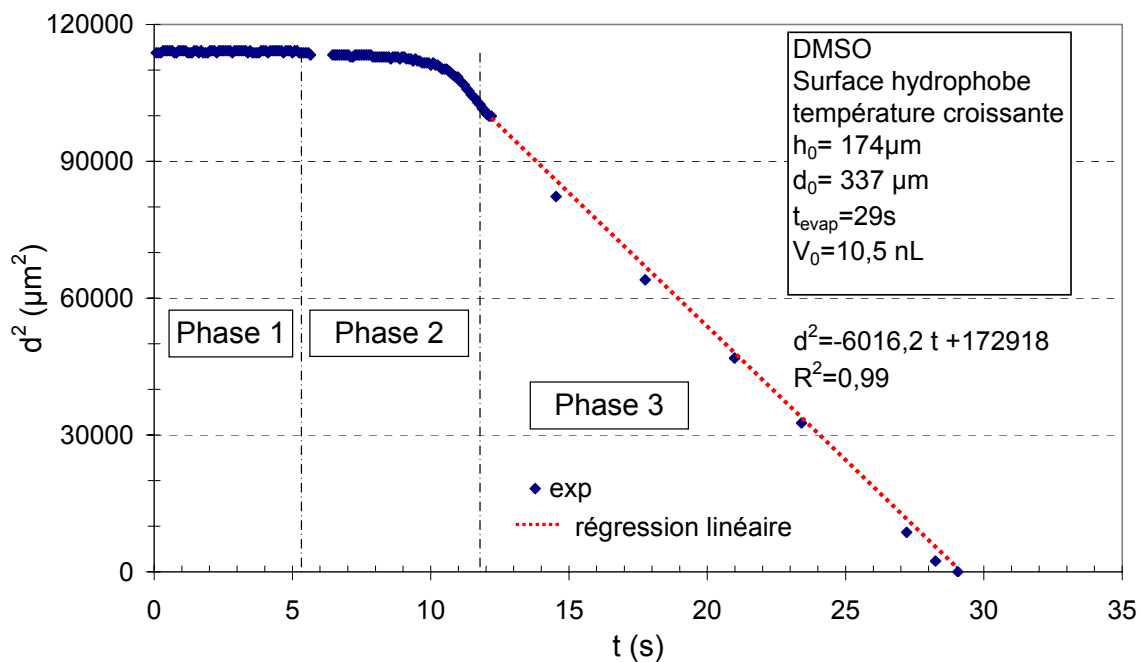


Figure 4-13 : Evolution de  $d^2$  en fonction du temps lors de l'évaporation d'une goutte de DMSO sur une surface homogène hydrophobe

### 1.3.3 Surface hétérogène structurée hydrophile hydrophobe

Après avoir observé l'évaporation sur deux surfaces homogènes (hydrophile et hydrophobe), nous nous proposons d'étudier l'évaporation d'une goutte sur une surface structurée, fabriquée à partir des deux surfaces étudiées dans les paragraphes précédents.

Nous avons choisi de prendre une surface qui possède des sites circulaires hydrophiles de  $200 \mu\text{m}$  de diamètre, entourées d'une zone hydrophobe (Figure 4-14).

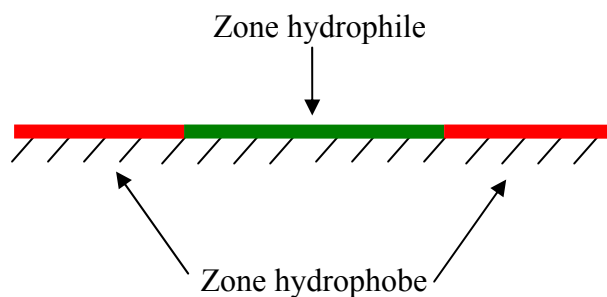
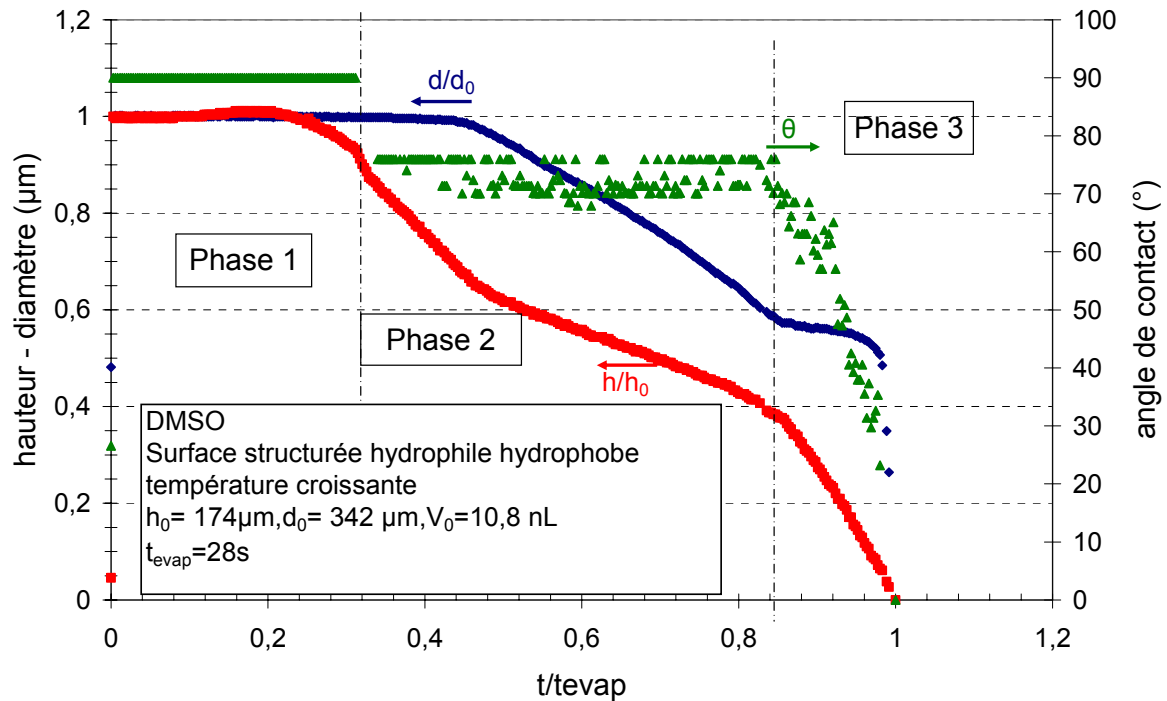


Figure 4-14 : Surface structurée

Initialement, la goutte déborde de son site d'accueil (zone hydrophile). Lors de l'évaporation, à mesure que le volume diminue, la goutte va se localiser uniquement sur la zone centrale hydrophile. L'évaporation se déroule en 3 phases (Figure 4-15).



**Figure 4-15 : Evolution de l'angle de contact, du diamètre et de la hauteur en fonction du temps lors de l'évaporation d'une goutte de DMSO sur une surface structurée chimiquement hydrophile hydrophobe**

La première phase, à angle de contact constant et une légère augmentation de la hauteur, correspond à la mise en température de la surface. Ensuite, dans une seconde phase, à angle de contact constant mais à une valeur plus faible que dans la première phase, le diamètre et la hauteur diminuent quasi-simultanément. Nous retrouvons ce comportement dans le paragraphe précédent au sujet de l'évaporation sur une surface hydrophobe. Dans cette seconde phase l'angle de contact est égal à  $77^\circ$ , le même angle de reculé que trouvé précédemment pour le cas d'une surface homogène hydrophobe.

A la fin de cette seconde phase (et donc au début de la troisième phase), nous observons une rupture de pente très nette sur la courbe du diamètre. Ce changement de comportement est dû à la présence de la zone hydrophile. En effet lors de l'évaporation, le diamètre de la goutte atteint celui de la zone hydrophile et à cet endroit, une discontinuité est présente au niveau des énergies de surface. Nous observons pour la courbe du diamètre un facteur 4 de réduction de la pente alors que pour la hauteur une augmentation de la pente du même ordre de grandeur est observée. Il y a donc un changement dans la dynamique de l'évaporation, qui est induit par le caractère hétérogène de la surface. Enfin, pendant la dernière phase, l'évaporation se déroule à angle de contact, diamètre et hauteur décroissants (comportement sur une surface hydrophile). Ce comportement est différent de ce que nous avons pu observer pour une

surface homogène hydrophile. En effet, au début de cette 3eme phase, l'angle de contact est égal à  $77^\circ$ , or l'angle de contact d'équilibre sur la zone hydrophile vaut  $15^\circ$ . La goutte doit donc adopter une nouvelle configuration pour se retrouver dans un état d'équilibre. N'oublions pas que l'évaporation est toujours présente, la température de la surface est  $80^\circ\text{C}$ . Il est donc assez logique de ne pas retrouver le même comportement que pour une surface homogène hydrophile.

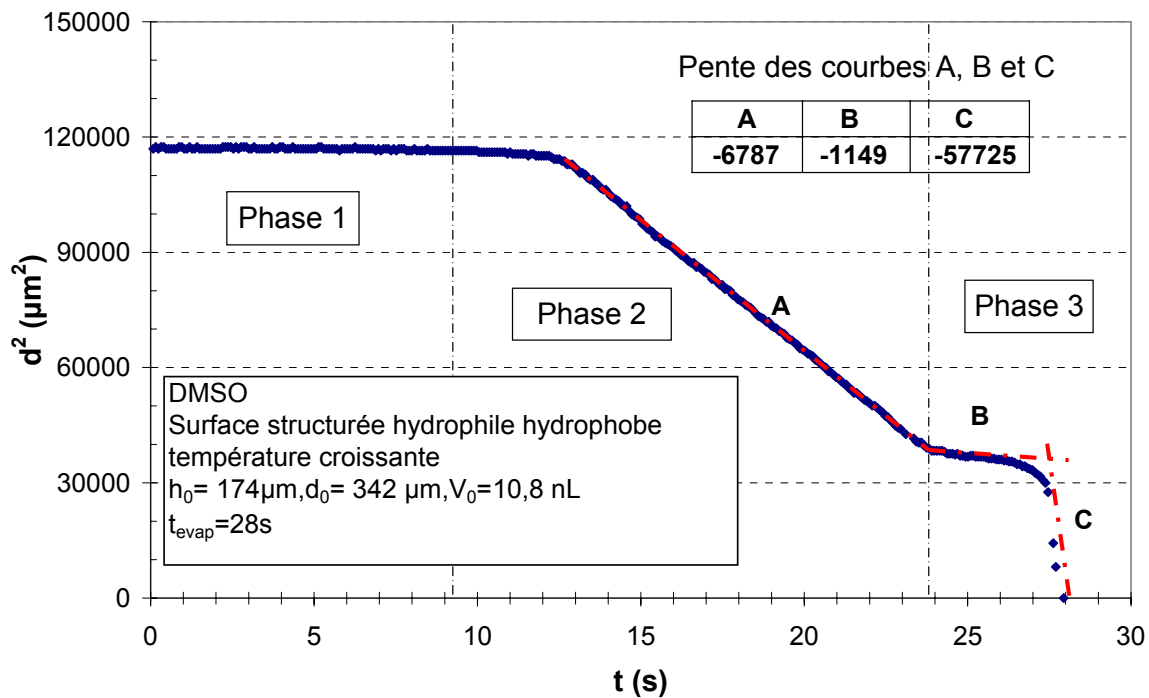


Figure 4-16 : Evolution de  $d^2$  en fonction du temps lors de l'évaporation d'une goutte de DMSO sur une surface hétérogène structurée hydrophile / hydrophobe

La figure 4-16 montre l'évolution de  $d^2$  en fonction du temps. Nous rappelons que pour les surfaces homogènes hydrophile et hydrophobe, nous avons trouvé des coefficients de pente respectifs de 27096 et 6062 dans la phase où l'angle de contact est constant. En comparant ces deux valeurs avec celle obtenue dans le traitement de la surface structurée hydrophile/hydrophobe dans la phase 2 de l'évaporation, nous remarquons que la pente a le même ordre de grandeur que celle de la surface homogène hydrophobe. Nous avons une pente de 6787 en comparaison avec 6082. Les autres pentes calculées et montrées dans la figure 4-16 ne peuvent pas être comparées car l'évaporation ne se déroule pas à angle de contact constant.

### 1.3.4 Bilan et comparaison

Lors de l'évaporation d'une goutte de DMSO sur une surface homogène hydrophobe et sur une surface structurée hydrophile hydrophobe, il a été observé que le diamètre au carré varie

linéairement tant que l'angle de contact reste constant. Pour la surface homogène, la pente est égale à -6016 et pour la surface structurée, elle est égale à -6792. Ces deux valeurs sont très proches et ont un écart d'environ 12%. Les surfaces hydrophobes étant identiques, il est normal d'obtenir des valeurs voisines. Cependant, l'écart entre les deux valeurs peut s'expliquer en raison de la discontinuité. Nous pouvons supposer une influence de la zone voisine (hydrophile) lorsque la goutte s'en approche et couvre le site hydrophile de moins en moins.

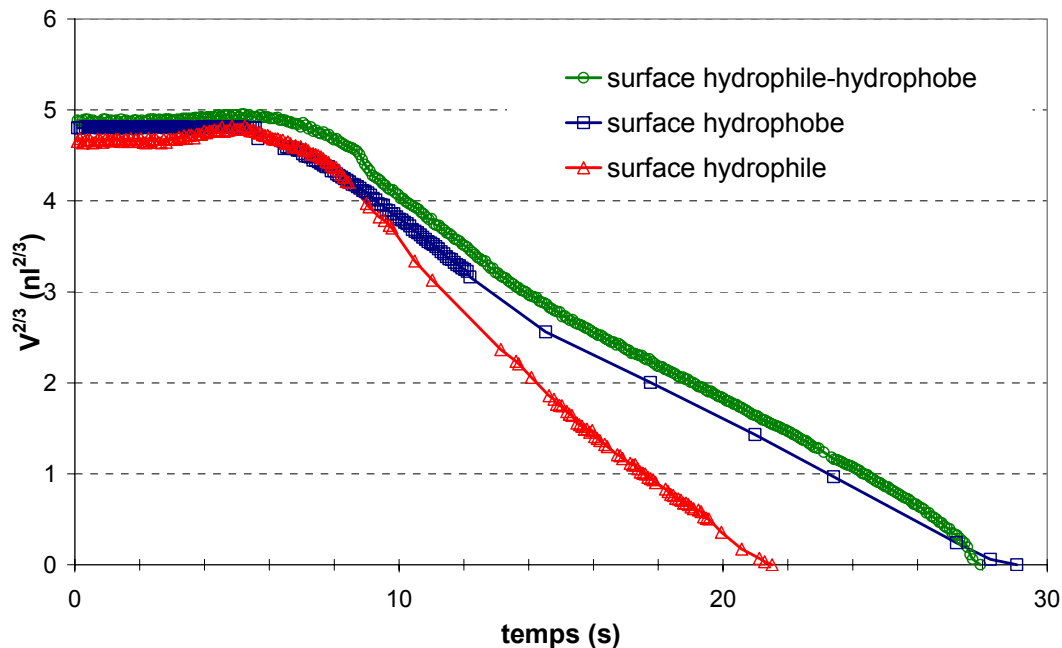


Figure 4-17: Evolution de  $V^{2/3}$  en fonction du temps pour les 3 surfaces étudiées

A partir de la figure 4-17, nous observons que pour un même volume initial et des conditions de chauffage identique, l'évaporation sera plus rapide sur la surface structurée que sur la surface homogène hydrophobe. La différence reste cependant faible mais la reproduction de ces expériences confirme cette observation.

Lorsque nous comparons les deux surfaces homogènes, nous observons que le temps d'évaporation est beaucoup plus court sur la surface hydrophile que sur la surface hydrophobe. Nous en déduisons, pour la surface structurée hydrophile/hydrophobe, que la zone hydrophile centrale permet d'accélérer le processus d'évaporation par rapport à une surface homogène hydrophobe. Même si la différence sur le temps d'évaporation n'est pas grande, des changements très visibles ont été observés sur l'évolution des différents paramètres (diamètre de contact, hauteur de la goutte).

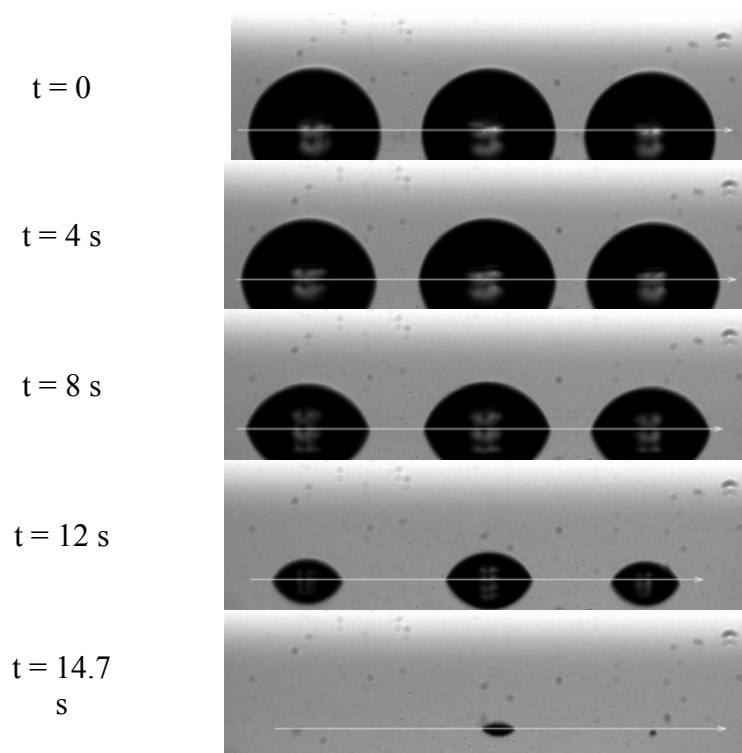
Cela dit, l'étude des seules surfaces homogènes hydrophiles et hydrophobes ne suffit pas pour traiter le cas d'une surface hétérogène composée des deux surfaces hydrophiles et hydrophobes. Il est nécessaire de considérer la surface hétérogène.

### 1.4 Evaporation de gouttes spatialement réparties

Lors de la réalisation d'une puce à oligosaccharides par synthèse supportée, de nombreux sites sont à masquer localement. En général, chaque site ne sera pas traité individuellement, c'est-à-dire, que plusieurs dépôts seront réalisés les uns à la suite des autres, puis une fois que l'ensemble des dépôts a été effectué, le substrat sera chauffé pour évaporer le solvant. Nous pouvons alors nous retrouver dans une situation où une ligne (ou matrice) de gouttes est formée. Cette partie a donc pour objectif de montrer l'influence d'une goutte sur sa voisine lors de l'évaporation.

Afin de rendre compte simplement de ce phénomène, une ligne de 3 gouttes est étudiée puis nous présenterons une série de photographie sur une ligne de cinq gouttes présentée par la figure 4-20 .

Pour étudier l'influence d'une goutte sur sa voisine, des essais expérimentaux avec 3 gouttes de même volume ont été réalisés. La distance entre les gouttes est le paramètre étudié dans le cadre de ce travail.



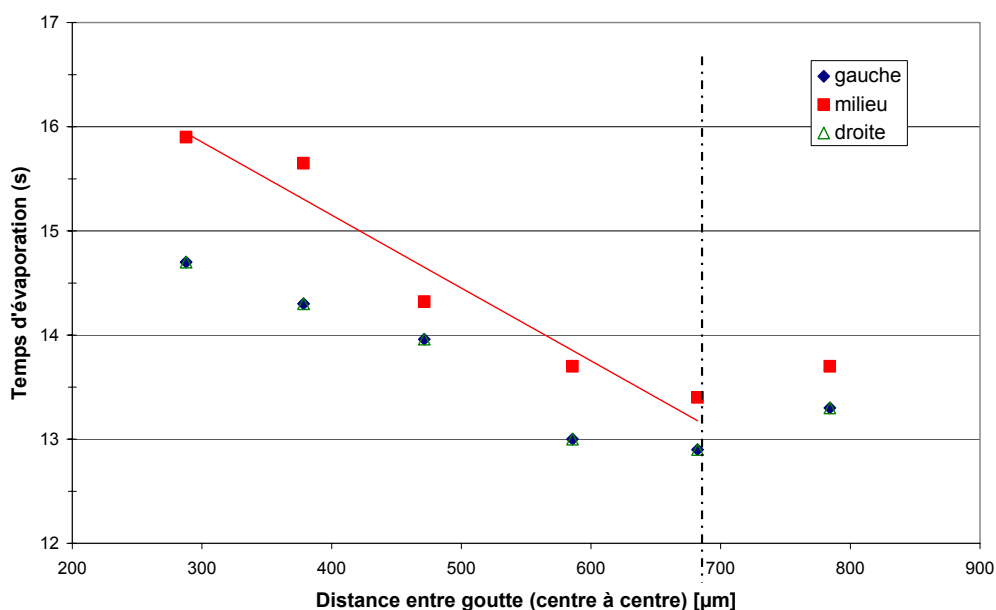
**Figure 4-18 : Photographie au cours du temps de l'évaporation de 3 gouttes de DMSO sur une surface hydrophobe. La température est fixée selon la loi d'évolution donnée par la figure 4-9. La position de la surface est marquée par la ligne blanche.**

La figure 4-18 représente une série de photographies, prises à intervalle régulier, de l'évaporation d'une ligne de 3 gouttes. Nous observons que la goutte centrale s'évapore après celles des bords. Ce phénomène a déjà été observé dans les travaux de thèse de Julie Darona-Frassy (Darona-Frassy 2008). A partir d'un modèle d'évaporation, construit sur l'hypothèse de la lubrification, elle montre que la goutte du milieu s'évapore en dernier avec un retard



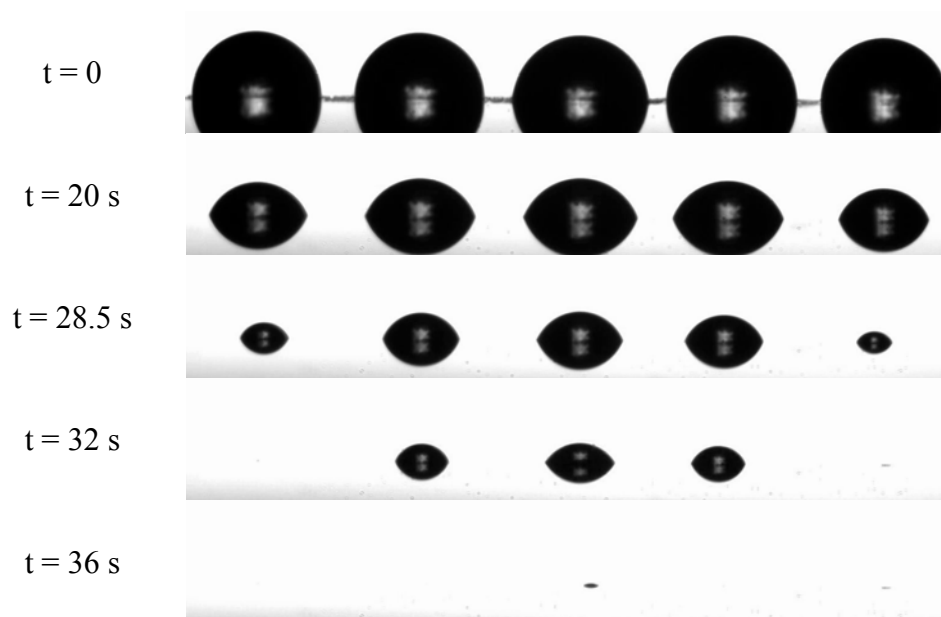
d'environ 8% sur les autres gouttes. Qualitativement, ce phénomène s'explique par la prise en compte de la carte de concentration en vapeur du solvant autour de la goutte. Des zones de recouvrement existent, ce qui modifie la composition de l'air au voisinage de la goutte et par conséquent la diffusion du solvant dans l'air. Tout ceci se traduit par l'existence d'un retard d'une goutte par rapport aux 2 autres dans le processus d'évaporation.

La figure 4-19 présente les temps d'évaporation des 3 gouttes en fonction de la distance qui les séparent. Dans un premier temps, nous observons que plus les gouttes sont proches, plus le temps d'évaporation est long. A mesure que les gouttes sont éloignées, les temps d'évaporation des 3 gouttes sont de plus en plus proches. Nous pensions qu'au-delà d'une certaine distance, les gouttes n'ont plus d'influence les unes sur les autres mais nous n'avons pas réussi à l'observer.



**Figure 4-19: Tracé du temps d'évaporation de 3 gouttes de DMSO sur une surface hydrophobe à température croissante en fonction de la distance initiale entre les gouttes pour un volume initial unitaire de 7 nl**

Au lieu de considérer 3 gouttes, considérons une seule goutte de volume égale à l'addition des 3 gouttes, soit un volume de 21nl. Sur une surface hydrophobe dont l'angle de contact à l'équilibre est  $88^\circ$ , une telle goutte a pour diamètre de base  $439\mu\text{m}$ , une hauteur de  $212\mu\text{m}$ . A partir des éléments précédents, nous pouvons estimer le temps d'évaporation d'une goutte de DMSO sur une surface hydrophobe à température croissante. Notre calcul nous donne un temps d'évaporation approximatif de 41s. Ce temps est beaucoup plus grand que les temps d'évaporation de la ligne de 3 gouttes dans les cas les plus lents (nous avons un temps maximum d'évaporation égal à 16 s). La division d'une goutte en plusieurs plus petites permet donc d'accélérer l'évaporation.



**Figure 4-20: Tracé du temps d'évaporation de 5 gouttes en fonction de la distance initiale entre les gouttes pour un volume initial unitaire de 7 nl**

## 2. Simulation numérique

Après avoir décrit expérimentalement le phénomène d'évaporation d'une goutte sur une surface chauffée, nous allons utiliser le modèle de lubrification décrit dans le chapitre 3 pour compléter l'étude sur l'évaporation de goutte. Nous rappelons qu'il est important de garder à l'esprit que le modèle de lubrification n'est utilisable que pour des angles de contact dont la valeur est inférieure à  $60^\circ$ .

### 2.1 Evaporation d'une goutte sur une surface homogène hydrophile

Nous rappelons que dans le chapitre 3, nous avons fixé la hauteur du film précurseur  $H^*$  à 0.01 (soit une taille de maille égale à 0,0033). Nous verrons dans le paragraphe suivant quelle influence a le film précurseur sur le phénomène d'évaporation.

Nous avons considéré deux fluides pour cette étude : l'eau et le DMSO. A partir des travaux de thèse de Darona- Frassy (Darona-Frassy 2008), nous avons choisi comme valeur de  $K$  5 et 10 qui correspondent respectivement à l'eau et au DMSO.

Les trois figures suivantes (figure 4-21, figure 4-22 et figure 4-23) représentent respectivement l'évolution du volume, de la hauteur et du diamètre en fonction du temps pour une goutte d'eau s'évaporant sur une surface hydrophile à  $40^\circ\text{C}$ . Nous avons simulé la phase 2 de l'évaporation dans laquelle le diamètre et la hauteur évoluent en même temps.

Nous n'avons pas simulé la phase 1 car elle se déroule à diamètre constant et notre modèle ne le permet pas, cette phase dure 40% du temps total d'évaporation.

La figure 4-21 montre un bon accord entre l'expérience et la simulation numérique, l'évolution du volume en fonction du temps est identique dans la phase 2.

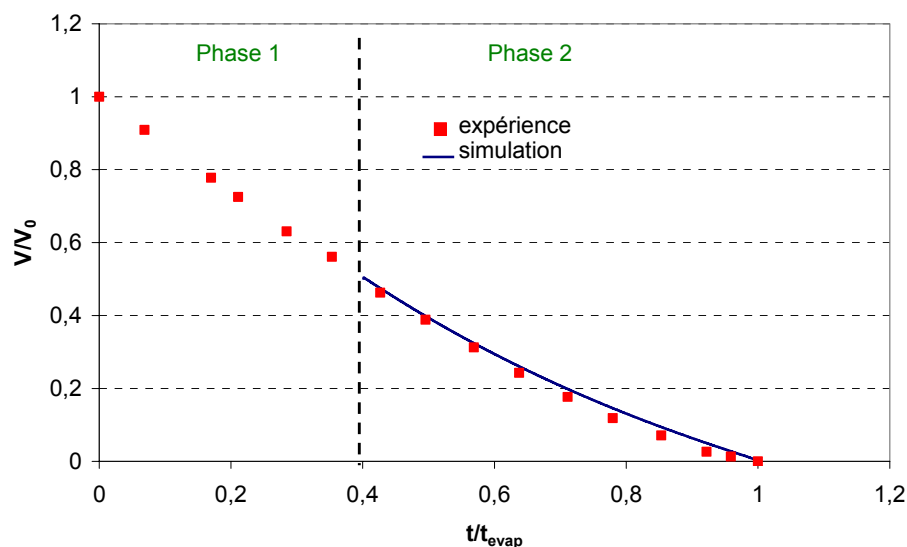


Figure 4-21: Comparaison simulation numérique et expérience sur l'évaporation d'une goutte d'eau sur une surface hydrophile à  $40^\circ\text{C}$

En regardant de plus près les paramètres caractéristiques de la goutte (hauteur et rayon), des différences sont observées. Nous observons que l'évolution de la hauteur n'est pas identique entre les mesures expérimentales et numériques (figure 4-22). Le même constat est réalisé lorsque le rayon est observé (figure 4-23). Il y a toujours un écart même si dans les derniers instants les deux courbes ont le même profil. Les différences observées s'expliquent par :

- Imprécision du modèle sur la forme de la goutte ;
- Non prise en compte des angles d'avancée et de reculée ;
- Modèle de lubrification trop simple.

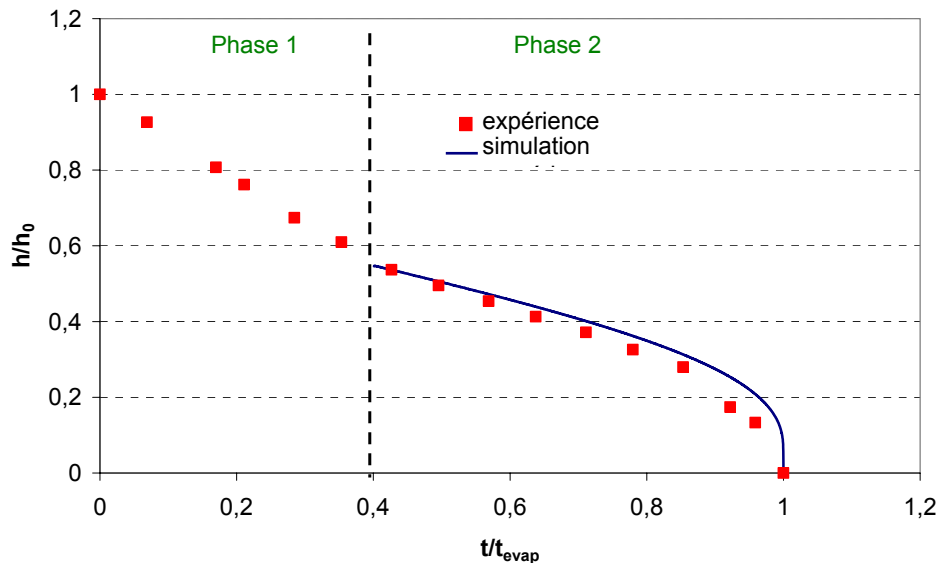


Figure 4-22: Comparaison de la hauteur au centre entre les résultats de simulation numérique et expérimentaux sur l'évaporation d'une goutte d'eau sur une surface hydrophile à 40°C

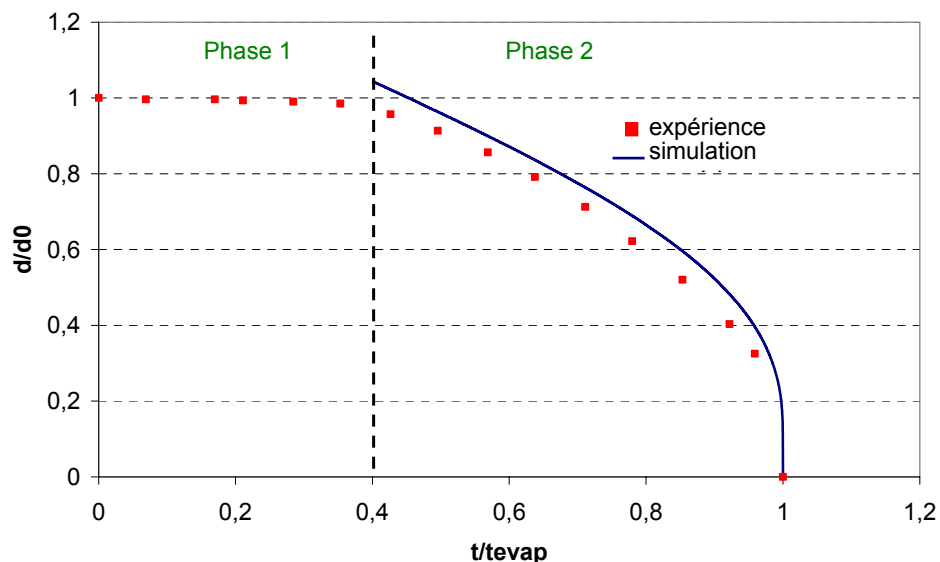


Figure 4-23 : Comparaison du rayon de la goutte entre les résultats de simulation numérique et expérimentaux sur l'évaporation d'une goutte d'eau sur une surface hydrophile à 40°C

Nous avons choisis de déterminer le nombre d'évaporation  $E$  pour différentes température et les deux fluides d'intérêt l'eau et le DMSO. Nous avons choisi de faire varier le nombre d'évaporation  $E$  pour obtenir un temps d'évaporation total correspondant aux expériences.

Dans le tableau 4-2, sont présentés les résultats de ces calculs. Pour l'eau, le nombre  $E$  a été fixé à  $2.21 \cdot 10^{-4}$ ,  $5.03 \cdot 10^{-4}$ ,  $8.81 \cdot 10^{-4}$ ,  $1.51 \cdot 10^{-3}$ . Ces valeurs correspondent à des valeurs de températures de 30, 40, 50 et 60°C.

Pour le DMSO, les valeurs de  $E$  correspondantes à des températures de 40, 50, 60 et 80° sont respectivement  $1.52 \cdot 10^{-5}$ ,  $2.5 \cdot 10^{-5}$ ,  $5.4 \cdot 10^{-5}$  et  $1.88 \cdot 10^{-4}$ .

En regardant la variation de  $E$  en fonction de la température, nous observons que le nombre  $E$  varie comme une fonction puissance de la température. Nous pouvons écrire que  $E = C * T^B$ .

Par régression, nous obtenons la valeur du coefficient de l'exposant pour l'eau et le DMSO qui vaut respectivement 2,57 et 3,7. Dans le paragraphe 1.2.3, nous avons déterminé expérimentalement le temps d'évaporation en fonction de la température pour différents volume. Nous avons trouvé que le temps d'évaporation varie comme une puissance de la température et que les valeurs du coefficient d'exposant sont comprises entre 2,55 et 2,9 pour l'eau et égale à 3,9 pour le DMSO.

Nous remarquons que les valeurs des coefficients d'exposant dans la simulation numérique et les expériences sont très semblables. Ce résultat est assez logique car le nombre  $E$  est directement lié à la température et que nous avons déterminé le nombre  $E$  pour obtenir le bon temps d'évaporation.

Fluide	Température (°C)	E
Eau (K=5)	30	$2.51 \cdot 10^{-4}$
	40	$5.03 \cdot 10^{-4}$
	50	$8.81 \cdot 10^{-4}$
	60	$1.51 \cdot 10^{-3}$
DMSO (K=10)	40	$1.52 \cdot 10^{-5}$
	50	$2.5 \cdot 10^{-5}$
	60	$5.4 \cdot 10^{-5}$
	80	$1.88 \cdot 10^{-4}$

Tableau 4-2 : Détermination des nombres d'évaporation pour l'eau et le DMSO à différentes température

## 2.2 Influence de la hauteur du film précurseur

Nous avons choisi de tester l'influence de la taille du film précurseur sur le phénomène d'évaporation, comme nous l'avons fait pour l'étalement d'une goutte (chapitre 3). Expérimentalement, le film précurseur est très mince et nous pouvons nous demander si une exacte prise en compte de son épaisseur est importante. Nous faisons remarquer que plus la hauteur du film précurseur est petite, plus les temps de calculs sont longs. Nous cherchons donc à étudier l'influence de la hauteur du film précurseur sur la précision des calculs.

Nous présentons les résultats concernant l'évaporation d'une goutte d'eau à 80°C sur une surface hydrophile. Le nombre d'évaporation  $E$  a été choisi de façon à ce que le temps d'évaporation corresponde aux expériences. Dans le tableau 4-3, nous présentons les valeurs du nombre d'évaporation  $E$  en fonction de la taille du film précurseur  $H^*$ . Nous observons que plus la taille du film précurseur est faible plus le nombre d'évaporation est grand pour conserver un temps d'évaporation total en accord avec les expériences. Par conséquent, nous déduisons que la détermination du nombre  $E$  est imprécise car fortement influencé par la hauteur du film précurseur.

$H^*$	$E$
0.01	$5.0310^{-4}$
0.005	$7.58\ 10^{-4}$
0.001	-
0.0005	-

**Tableau 4-3 : Influence de la taille du film précurseur sur le nombre de d'évaporation**

### 3. Conclusion

Dans ce quatrième chapitre, nous avons réalisé une étude expérimentale et une simulation numérique de l'évaporation de goutte de solvant sur une surface chauffée.

Nous confirmons que pour décrire le profil de goutte de tailles micrométrique sur une surface, le modèle de calotte sphérique (Meric and Erbil 1998) est très bien adapté. De plus, nous montrons pour sur une surface structurée par une zone circulaire hydrophile entourée d'une zone hydrophobe, qu'il existe cinq configurations d'équilibre dépendante du volume de la goutte.

Lorsque l'évaporation se déroule à température constante, nous montrons les différents types de comportement que peut avoir la goutte selon la nature de la surface. Dans tous les cas, l'évaporation se déroule principalement selon le mode 3 où le diamètre de contact et l'angle de la goutte varient simultanément. Nous montrons également que le temps d'évaporation varie comme une fonction puissance de la température. Pour l'eau et le DMSO, nous obtenons les coefficients d'exposants respectifs 2.55-2.9 et 3.9. En utilisant la simulation numérique, nous montrons que le nombre d'évaporation  $E$  varie aussi comme une fonction puissance de la température, et que les valeurs des coefficients correspondantes à l'eau et au DMSO sont très semblables à celles obtenu par les expériences.

Lorsque l'évaporation se déroule à température croissante, le comportement sur surface homogène hydrophile ou hydrophobe correspond bien aux observations faites sur le comportement à température constante. Par contre, pour l'étude d'une surface hétérogène, nous observons des différences par rapport aux surfaces homogènes. Lorsque ligne de contact atteint la discontinuité de mouillabilité de la surface, des ruptures de pentes sont apparus sur les courbes représentant l'évolution du diamètre de contact et de la hauteur. La variation du diamètre est ralentie et celle de la hauteur est accélérée.

Nous avons également considéré l'évaporation d'une ligne de goutte pour étudier l'influence d'une goutte sur sa voisine. Nous montrons que pour une ligne de 3 ou 5 gouttes, c'est la goutte centrale qui s'évapore en dernier et que l'augmentation de la distance entre les gouttes permet d'accélérer l'évaporation de toutes les gouttes.

Enfin, comme nous l'avons décrit dans le chapitre 3 sur l'influence de la hauteur du film précurseur sur l'étalement, la hauteur du film précurseur a également une influence dans la simulation de l'évaporation.

## Chapitre 5 Formation et refroidissement de films de polymères

Dans ce dernier chapitre, nous nous intéressons précisément à la formation du film de polymère par évaporation du solvant. Nous présentons l'étude expérimentale faite et comparons les résultats avec ceux des simulations numériques. Pour finir, nous présentons les résultats des expériences de refroidissement, dernière étape cruciale du procédé étudié. Enfin, une dernière comparaison où les avantages et inconvénients de deux types de puces est présenté : puces planes et puces type cuvette.



## **1 Etude expérimentale de la formation de film de polymère**

Comme dans le cas de l'évaporation d'une goutte de solvant pur (chapitre 4), nous avons étudié expérimentalement, avec le même dispositif, la formation de film de polymère à partir d'une goutte de solution polymérique. Pour cette étude, nous avons choisi de respecter les contraintes imposées par le procédé de synthèse in situ des oligosaccharides. La température ne dépasse donc jamais 80°. Pour réaliser les films de polymères, deux solutions polymériques sont considérées : PVPh DMSO et PVDF DMSO. Le dépôt de la solution est réalisé à température ambiante, puis le chauffage est mis en fonctionnement. Nous commencerons par décrire le phénomène d'évaporation sur les différentes surfaces étudiées, puis nous nous intéresserons à la morphologie des films polymériques obtenus après évaporation du solvant.

### **1.1 Description de l'évaporation d'une goutte de solutions polymériques sur différentes surfaces**

Dans cette partie, nous proposons de suivre l'évolution de diamètre, de la hauteur et de l'angle de contact de la goutte au cours du temps sur différentes surfaces. Les trois surfaces d'études sont une surface hydrophile, une surface hydrophobe et une surface structurée chimiquement par une zone hydrophile et hydrophobe présentée dans le chapitre 2.

#### **1.1.1 Surface hydrophile**

Comme dans le cas de l'étude d'une goutte de DMSO, le dispositif expérimental ne permet pas de suivre entièrement l'évolution de la hauteur, du diamètre de base et de l'angle de contact en fonction du temps sur une surface hydrophile (figure 5-1). Dans tous les essais expérimentaux, un « coffee stain » est obtenu.

La figure 5-1 présente l'évolution du diamètre et de la hauteur d'une goutte de PVPh DMSO de concentration initiale 3.13%. Le phénomène se déroule en trois phases : une première phase où le diamètre n'évolue pas (0 à 2s), une seconde phase où le diamètre et la hauteur diminuent (2 à 6s) et une troisième phase où le « coffee stain » se forme. A ce moment-là, la goutte n'a plus un profil sphérique, nous observons que de la matière est piégée au niveau de la ligne de contact, comme un bourrelet.

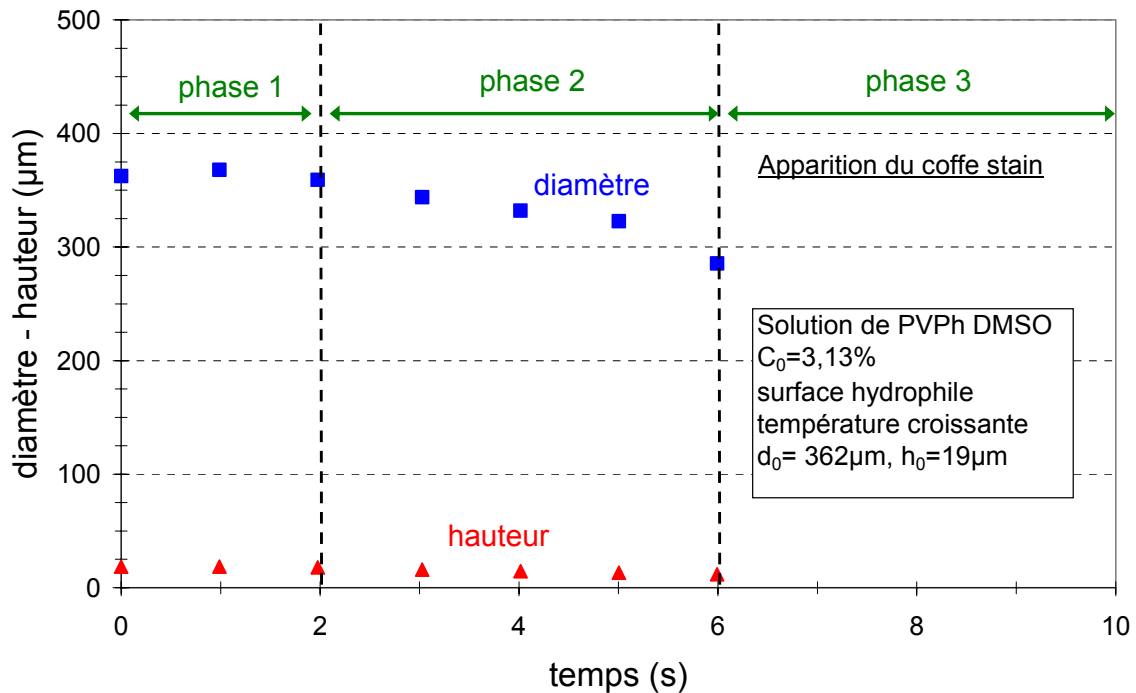


Figure 5-1 : Evolution du diamètre et de la hauteur d'une goutte de PVPh DMSO à 3.13% sur une surface hydrophile

Sur la figure 5-2, nous observons que les premiers instants de l'évaporation sont assez nets ( $t=0$ , 3s, 6s) tandis que à  $t=8$ s, les bords de la goutte sont flou et ne permettent pas un bon traitement.

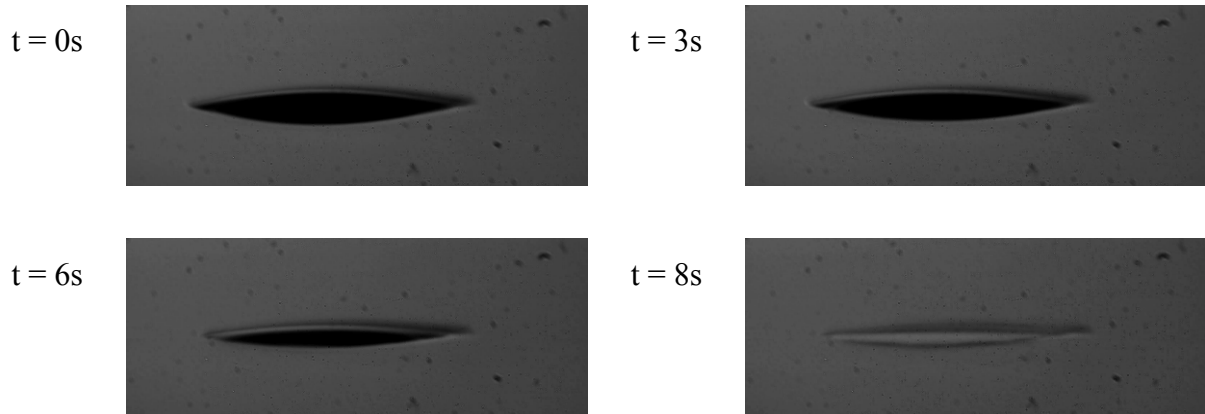


Figure 5-2 : Photographies par vue de côté à différents instants de l'évaporation d'une goutte de PVPh DMSO à 3,13% sur une surface hydrophile.  $t=0$ s : photo de la goutte initiale,  $t=3$ s : photo de la goutte pendant la phase 2,  $t=6$ s : photo de la goutte juste avant le début de la formation du « coffee stain »,  $t=8$ s : photo de la goutte pendant la phase 3

### 1.1.2 Surface hydrophobe

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats de l'évaporation d'une goutte de PVPh DMSO à 3.13% sur une surface hydrophobe. Lors de l'évaporation, le diamètre et la hauteur

de la goutte diminuent sans jamais atteindre la valeur zéro car le polymère n'est pas volatil. Il est très difficile d'évaluer le temps d'évaporation total, nous pouvons déterminer un temps approximatif et le temps qui correspond au moment où le diamètre est fixé et n'évolue plus appelé  $t_{pin}$ .

Les résultats présentés sont fonction du volume des gouttes déposées. Ici, des calottes sphériques ont été obtenues dans tous les cas.

La figure 5-3 et la figure 5-4 représentent l'évolution du diamètre et de la hauteur au cours du temps pour différentes tailles de gouttes initiales. Nous observons 3 phases lors de l'évaporation : une première phase où le diamètre et la hauteur n'évoluent pas, qui correspond au temps de mise en route du dispositif de chauffage ; une seconde phase où le diamètre et la hauteur diminuent quasi linéairement, due à l'évaporation du solvant ; une troisième phase où le diamètre et la hauteur n'évoluent plus. Pendant cette troisième phase, l'évaporation est infime (absence de variation de la hauteur et du diamètre), et nous pouvons supposer que la concentration est très importante (supérieure à 80-90%). Un effet de croûte est sans doute présent, autrement dit une peau de polymère est formée à la surface de la goutte et empêche et retarde l'évaporation du solvant résiduel. Nous pouvons remarquer que les 3 phases n'ont pas lieu au même moment selon si nous regardons la hauteur ou le diamètre, et sont différentes pour chaque taille de goutte.

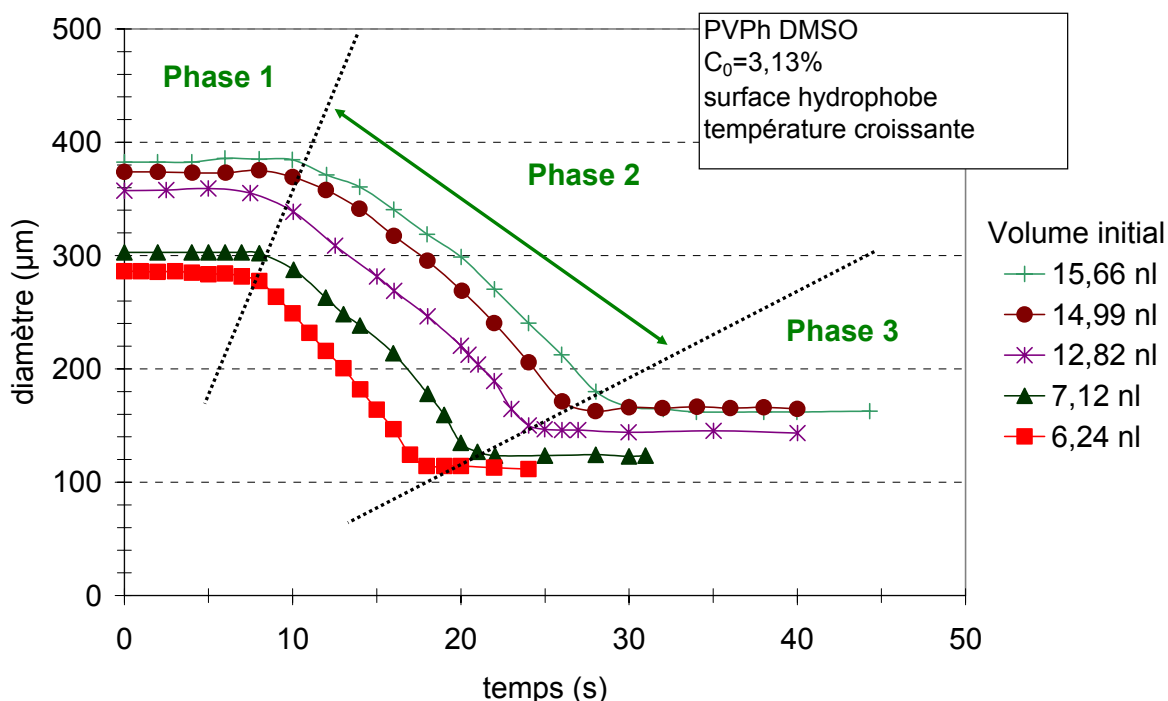


Figure 5-3 : Evolution du diamètre pour des gouttes de solution de PVPh DMSO de concentration initiale 3.13% mais de volumes différents

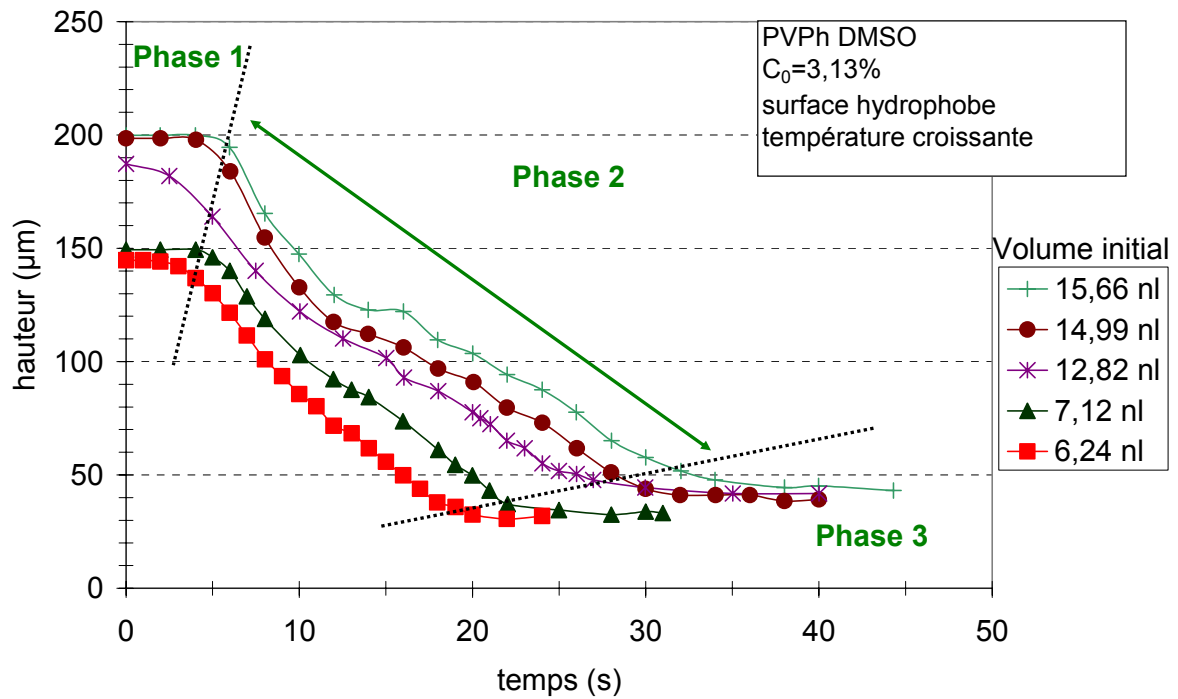
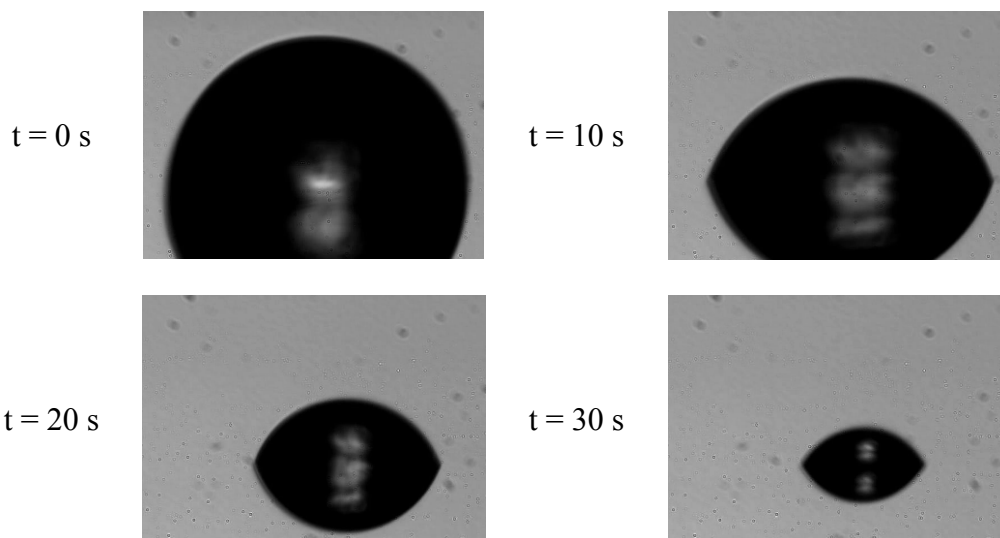


Figure 5-4 : Evolution de la hauteur pour des gouttes de solutions de PVPh DMSO de concentration initiale 3.13% mais de volumes différents

La figure 5-5 présente les photographies au cours du temps de l'évaporation d'une goutte de volume initial 14,99nl. Nous observons une meilleure netteté des photographies par rapport à celles faites sur une surface hydrophile.



t = 40 s

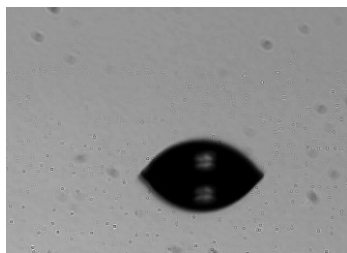


Figure 5-5: Photographie d'une goutte de 14,99nl à différents instants de l'évaporation

### 1.1.3 Surface structurée hydrophile-hydrophobe

Dans ce paragraphe, la surface d'étude est une combinaison des deux surfaces présentées précédemment, c'est-à-dire une surface structurée hydrophile hydrophobe. Pour cette surface, les deux types de films ont été observés : les calottes sphériques et les « coffee stains ».

Dans le cas d'une solution de PVPh DMSO, les deux types de film ont été obtenus, le paramètre influant étant ici la concentration initiale. Pour les solutions de PVDF DMSO, seuls des « coffee stain » ont été obtenus, plus ou moins marqués selon la concentration initiale.

Nous rappelons dans le tableau 5-1 quelques caractéristiques du DMSO et de l'eau:

	Eau	DMSO
Tension de surface (mN/m)	74	43
Température de vaporisation (°C)	100	189
Température de fusion (°C)	0	18
Pression de vapeur saturante à 20°C (Pa)	2340	59,4

Tableau 5-1 : Caractéristiques de l'eau et du DMSO

#### 1.1.3.1 Solution de PVPh DMSO

##### Formation d'un film type calotte sphérique

Dans ce paragraphe, c'est à la formation d'une calotte sphérique sur une surface structurée que nous nous intéressons. Comme nous l'avons dit, la solution polymérique à base de PVDF ne permet pas la formation de ce type de film. Nous avons donc utilisé la solution à base de PVPh, qui permet d'atteindre des concentrations beaucoup plus importantes. Les puces utilisées ont pour diamètre de site 650µm. La figure 5-6 représente l'évolution de la hauteur et du diamètre d'une goutte de PVPh DMSO de concentration initiale 4,84% lors de son évaporation sur une surface structurée. Nous observons que l'évaporation du solvant et la formation du film de polymère se déroule en 3 étapes. La première étape résulte de la mise en route du dispositif de chauffage où l'évaporation reste limitée. La goutte s'étale car son diamètre croît et sa hauteur diminue. Lors de la seconde phase, le diamètre et la hauteur évoluent simultanément jusque  $t_{pin} = 48s$ . Lors de la 3<sup>e</sup> phase, le diamètre est fixé à 650 µm et

la goutte est piégée sur le site de la puce, seul la hauteur diminue mais moins rapidement que pendant la seconde phase. La figure 5-7 montre des photographies, vue de coté, à différents instants de la formation d'une calotte sphérique à partir d'une goutte de solution polymérique de concentration initiale 4,84% .

Intéressons nous maintenant au rapport entre le diamètre fictif d'une goutte en vol de volume équivalent à la goutte déposée et le diamètre du site. Après calcul, nous obtenons un diamètre fictif de 905 $\mu\text{m}$  de la goutte en vol. Nous rappelons que le diamètre du site est 650 $\mu\text{m}$ . Nous obtenons donc un rapport entre ces deux diamètres égales à 1,39. Dans le travail de thèse de Damien Vadillo (Vadillo 2007), il a déterminé le rapport minimal de ces deux diamètres pour pouvoir recouvrir tout le site. Il a obtenu pour l'eau et le DMSO des rapports respectifs de 0,57 et 0,47.

Dans notre cas, nous recouvrons très largement le site, et le rapport est presque 3 fois supérieur au rapport minimal de recouvrement.

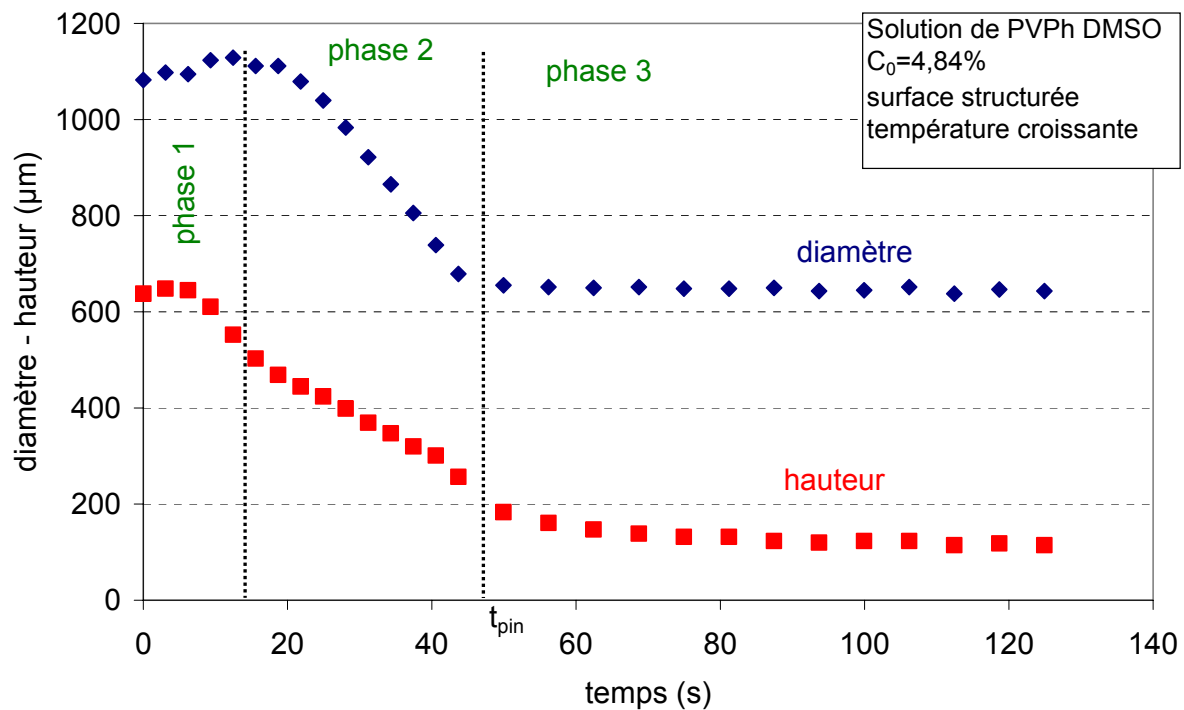
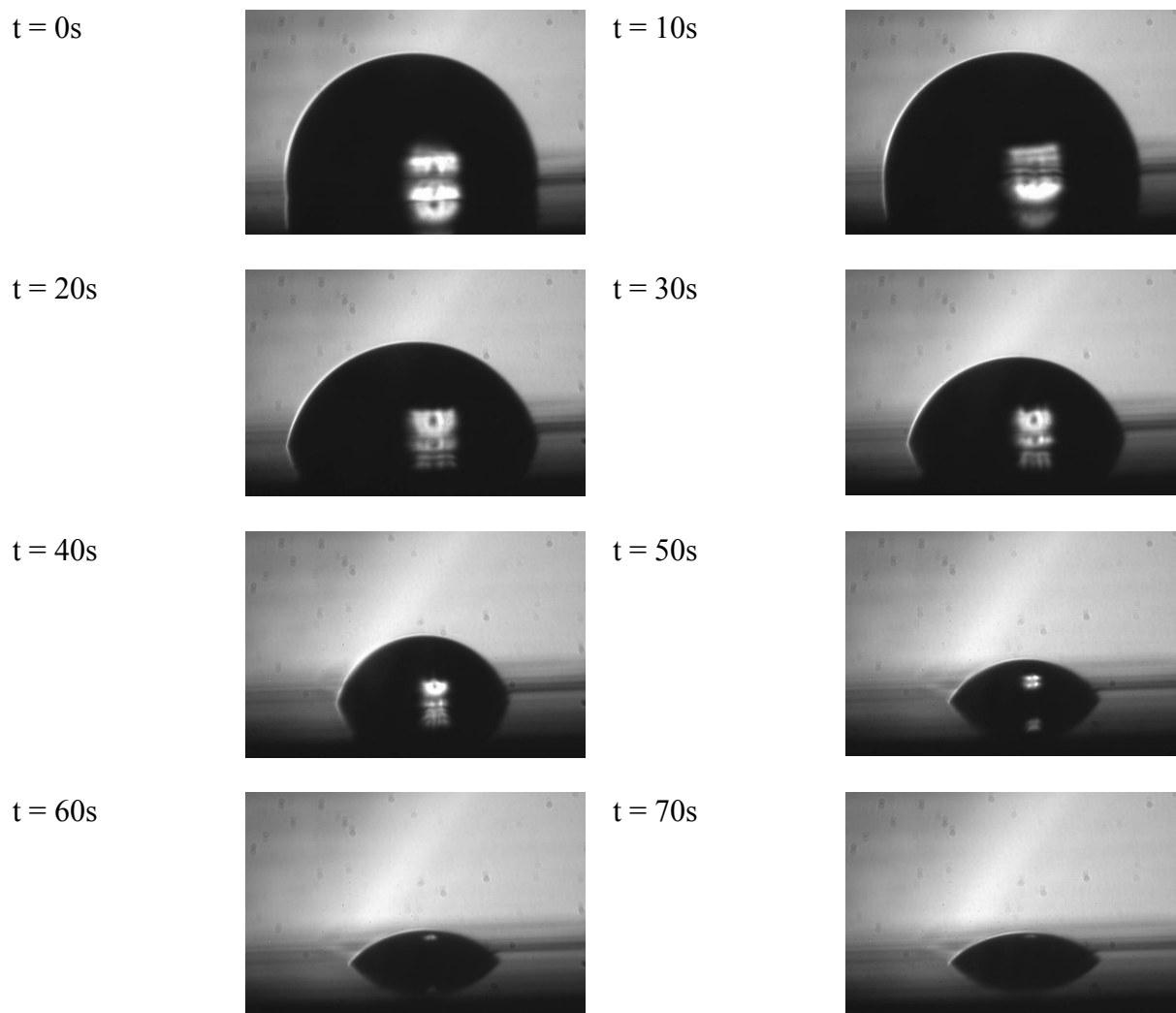


Figure 5-6: Evolution du diamètre et de la hauteur en fonction du temps lors de l'évaporation d'une goutte d'une solution de PVPh DMSO à 4,84% sur un substrat structuré de 650 $\mu\text{m}$  de taille de site. Obtention d'une calotte sphérique.



**Figure 5-7 : Photographie d'une goutte de solution de PVPh DMSO de concentration initiale 4,84% sur une puce dont les sites hydrophiles ont une taille de 650 $\mu$ m.**

#### **Formation d'un film type « coffee stain »**

Nous montrons dans ce paragraphe qu'avec exactement la même configuration que précédemment, un « coffee stain » est formé. La seule différence entre le cas décrit précédemment et dans ce paragraphe est le volume initial de la goutte. Ici, la goutte est 33% moins volumineuse que précédemment. La solution utilisée est une solution polymérique de PVPh DMSO de concentration égale à 4,84%. La puce utilisée est la même, soit une taille de site de 650  $\mu$ m.

La figure 5-8 représente l'évolution de la hauteur et du diamètre d'une goutte lors de son évaporation. Deux phases apparaissent : une première phase où le diamètre évolue peu, le diamètre initial étant très proche de celui du site et où la hauteur diminue ; une seconde phase où le « coffee stain » se forme.

De même que dans le cas de la formation d'une calotte sphérique, nous déterminons le rapport entre le diamètre d'une goutte en vol de même volume que celui déposé et le diamètre du site.

Ici, nous obtenons un rapport égal à 0,54. Ce rapport est très légèrement supérieur à celui du rapport minimal permettant de recouvrir entièrement le site (0,47). Bien que le site soit totalement recouvert, un « coffee stain » est formé. Nous pouvons donc affirmer qu'il faut un rapport au moins supérieur à 0,54 pour recouvrir le site et formé une calotte sphérique. Une mesure de rapport faite à 1,39 montre bien la formation d'une calotte sphérique.

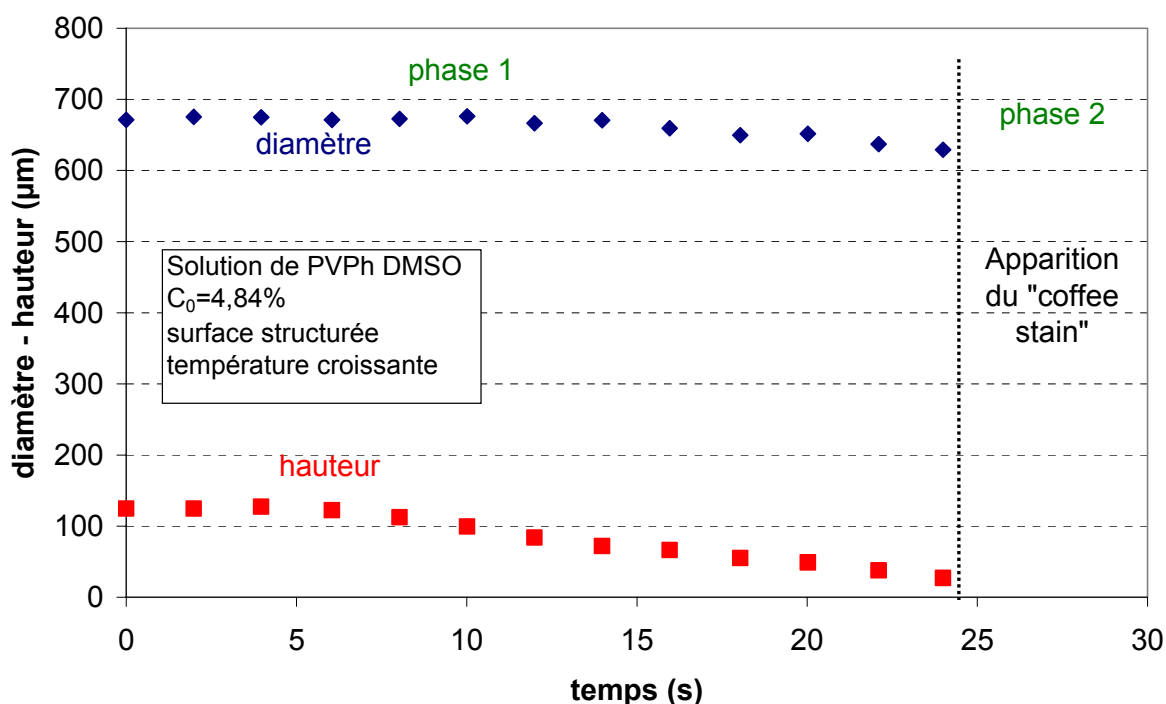
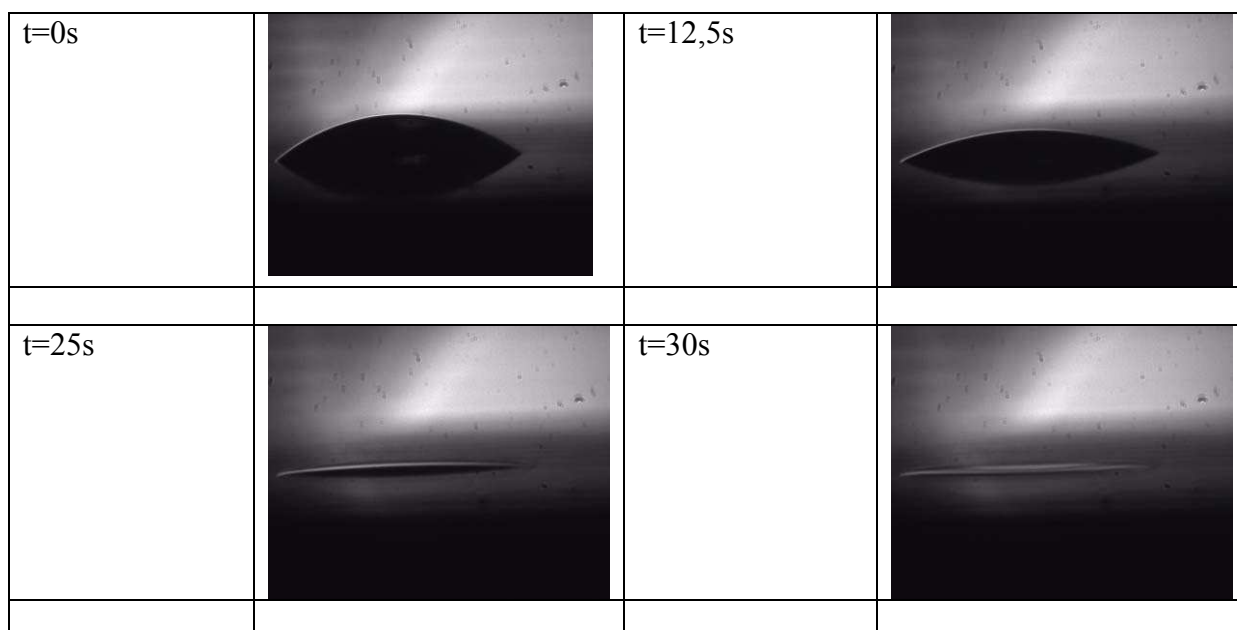


Figure 5-8: Evolution du diamètre et de la hauteur en fonction du temps lors de l'évaporation d'une goutte d'une solution de PVPh DMSO à 4,84% sur un substrat structuré de 650µm de taille de site. Obtention d'un « coffee stain »





**Figure 5-9 : Photographie d'une goutte de solution de PVPh DMSO de concentration initiale 4,84% sur une puce dont les sites hydrophiles ont une taille de 650 $\mu$ m. Obtention d'un « coffee stain »**

### *1.1.3.2 Solution de PVDF DMSO*

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à la formation d'un « coffee stain » sur une surface structurée par une zone hydrophile de diamètre 200 $\mu$ m entourée d'une zone hydrophobe.

La figure 5-10 présente l'évolution du diamètre et de la hauteur d'une goutte de PVDF DMSO dont la concentration initiale est égale à 2%. Notons que pour ce polymère (PVDF), 2% est la concentration maximale qui permet une éjection avec le dispositif piézoélectrique Microdrop. Pour commencer, remarquons que la taille de la goutte initiale est très supérieure ( $d=330\mu$ m) à celui de la zone hydrophile ( $d=200\mu$ m). Initialement, la goutte recouvre complètement la zone hydrophile. Lors de la première phase de l'évaporation, l'évolution de la hauteur et du diamètre sont semblables à l'évolution de ces mêmes paramètres sur une surface purement hydrophobe. Ces deux grandeurs décroissent.

Au moment où le diamètre de la goutte atteint celui de la zone hydrophile, nous observons un net changement de comportement (environ à  $t=40$ s). Une rupture de pente est observée sur les 2 courbes. Le taux de décroissance du diamètre diminue, ce qui correspond à un piégeage de la ligne triple, la goutte se fixe alors sur le site hydrophile. Pour la hauteur, c'est l'inverse que nous observons, le taux de décroissance augmente. Autrement dit, lorsque la goutte ne recouvre que le site, c'est la hauteur qui diminue plus rapidement.

Du fait d'une concentration initiale assez faible, lorsque la goutte atteint le site hydrophile, sa concentration n'est pas assez suffisante pour permettre la formation d'une calotte sphérique. Un « coffee stain » est alors formé. Nous supposons qu'il est possible d'obtenir une calotte sphérique à partir d'une solution de même concentration initiale, à condition de travailler avec une goutte beaucoup plus grande. Cette expérience n'a pas pu être réalisée car une telle goutte aurait recouvert plusieurs sites (cf géométrie des puces), et nous n'avions pas de puce composé d'un seul site hydrophile, mais uniquement de puces composées de matrices de sites.

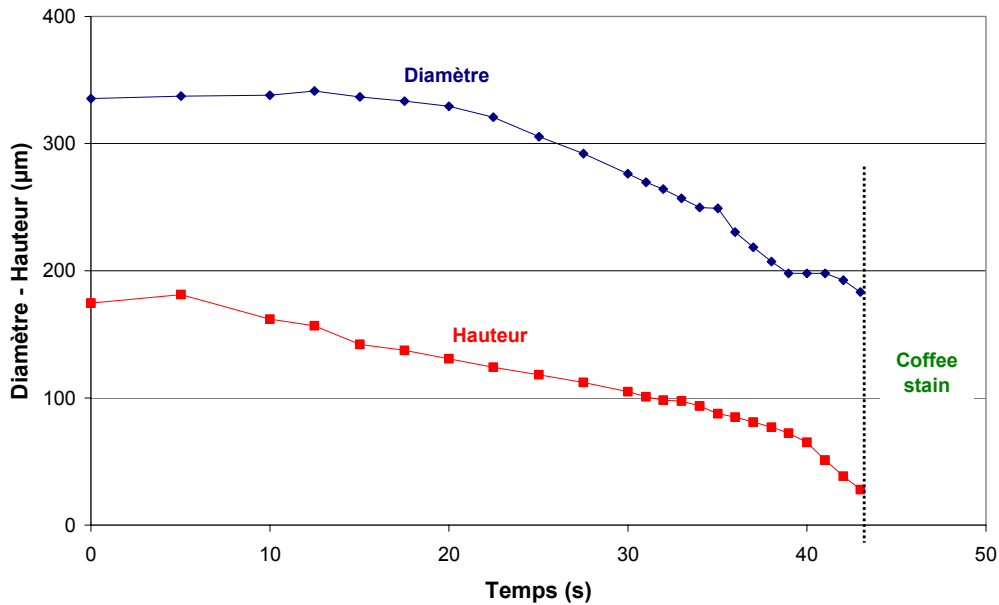
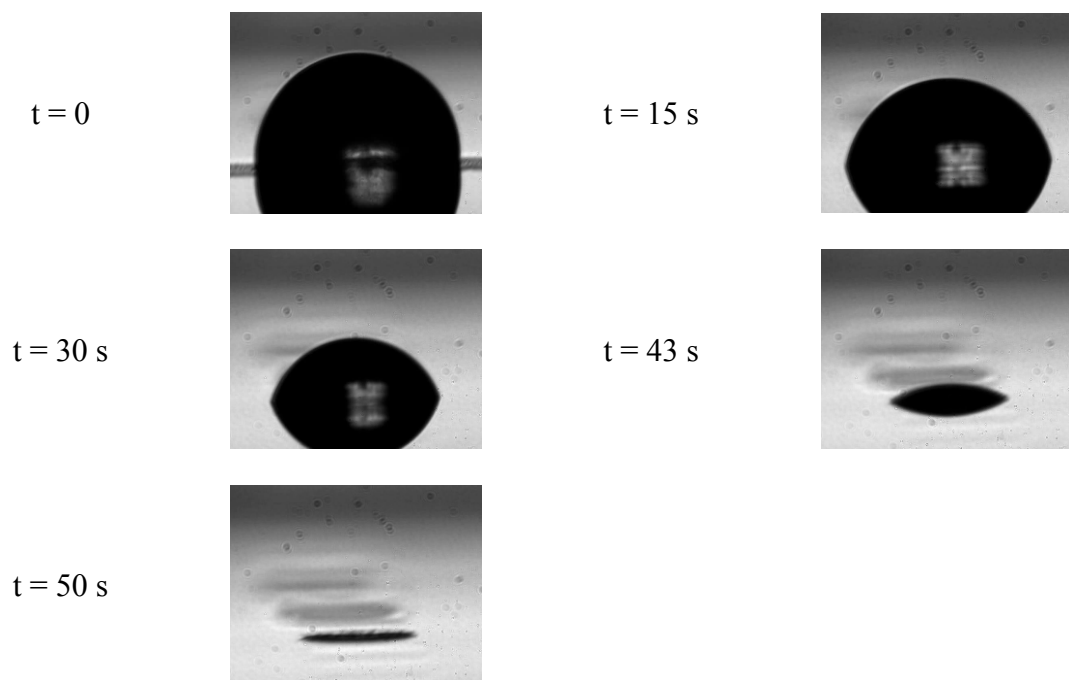


Figure 5-10 : Evolution du diamètre et de la hauteur en fonction du temps lors de l'évaporation d'une goutte de 10.5 nl d'une solution de PVDF DMSO à 2% sur un substrat structuré de 200µm de taille de site. La fin de l'évaporation n'est pas observable car il se forme un « coffee stain ».

La figure 5-11 représente les photographies de la goutte décrite précédemment au cours du temps. Nous observons que sur toutes les photographies prises lorsque la goutte déborde du site hydrophile sont nettes. L'influence de la zone hydrophobe est très visible. Par contre dès que la goutte atteint le site, l'influence de la zone hydrophile se fait sentir et les clichés sont immédiatement moins nets.



**Figure 5-11: Photographie au cours du temps de l'évaporation d'une goutte de PVDF DMSO de concentration initiale 2% sur une surface structurée hydrophile-hydrophobe.**

Dans le sont présenté tous les expériences relatives à la solution de PVDF DMSO. Nous notons  $D_{vol}$  le diamètre en vol d'une goutte de même volume et  $D_{site}$  le diamètre du site. Dans tous les cas, nous avons obtenu des « coffee stain ». Bien que le rapport, pour la plus grosse goutte étudiée, soit égal à 1,52, nous ne pouvons pas comparer ce chiffre avec celui obtenu pour la solution de PVPh DMSO car les concentrations sont très différentes. Nous avons essayé de plus grosses gouttes mais elles débordaient sur le site voisin...

Volume initial (nl)	$D_{vol}$ ( $\mu m$ )	$D_{vol}/D_{site}$
4	198	0,99
6,8	234	1,17
10,5	272	1,36
14,7	304	1,52

**Tableau 5-2 : Récapitulatif des essais réalisés avec une solution de PVDF DMSO de concentration initiale 2% sur une surface structurée dont les sites mesurent 200 $\mu m$  de diamètre**

#### 1.1.4 Bilan

Pour commencer, nous rappelons que les concentrations limites sont 5% pour une solution de PVPh DMSO et 2% pour une solution de PVDF DMSO avec les têtes d'éjection piézo-électrique dont nous disposons.

Sur des surfaces hydrophiles, seuls des « coffee stain » ont été obtenu avec les solutions de PVPh DMSO et PVDF DMSO pour toutes les concentrations étudiés.

Sur des surfaces hydrophobes, avec la solution de PVPh DMSO de concentration initiale comprise entre 0,5 et 5%, des calottes sphériques ont été obtenu.

Le cas qui nous intéresse particulièrement est celui de la surface structurée hydrophile hydrophobe, support de base pour l'élaboration d'une bio-puce à oligosaccharide. Pour cette surface, nous avons obtenu les deux types de films de polymères : les calottes sphériques et les « coffee stain ».

Nous avons déterminé le rapport entre le diamètre d'une goutte en vol de volume équivalent à la goutte déposée et le diamètre du site hydrophile, ce qui permet d'évaluer la capacité de recouvrement du site selon la goutte initiale.

Pour la solution de PVDF DMSO, des « coffee satin » ont été obtenu à chaque fois. Le rapport de recouvrement varie entre 1 et 1,52. Nous pouvons supposer que le dépôt d'un volume plus important permettrait de former un « coffe stain ». Cela n'a pas pu être observé car le design de nos puces était fixé et nous ne pouvions pas faire varier l'écartement entre deux sites voisins.

Pour la solution de PVPh DMSO, les deux types de films ont été obtenus. Rappelons que les concentrations utilisées ici sont plus importantes que celles utilisées avec la solution de PVDF DMSO. Le rapport de recouvrement valait respectivement pour l'obtention du « coffee stain » et de la calotte sphérique 0,54 et 1,39. Entre ces deux valeurs, il y a une valeur limite qui marque la transition entre la formation d'un « coffee stain » et d'une calotte sphérique, à une concentration donnée. Nous n'avons pas pu la déterminer par manque de temps.

Nous avons montré que selon la taille de la goutte déposée initialement sur le site, la morphologie du film est modifiée.

Maintenant que nous avons décrit la formation des films de polymères, nous allons nous intéresser à la morphologie de ces films puis dans la seconde partie de ce chapitre, nous comparerons nos résultats expérimentaux avec les résultats de simulation numérique.

### 1.2 Morphologie des films de polymères

Dans cette partie, nous nous intéressons à la forme et à la taille des films de polymères. Nous commençons par décrire la morphologie des films type couronne (« coffee stain ») puis par décrire la morphologie des films type calottes sphériques.

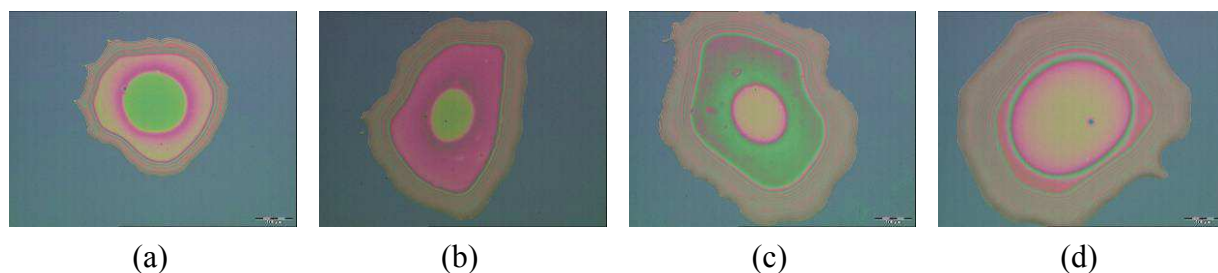
#### 1.2.1 Film type couronne

Dans le cas d'une surface hydrophile, nous observons que le film de polymère résultant a l'aspect d'un « coffee stain ». La figure 5-12 montre des photographies de ces films de polymères pour un même grossissement et la figure 5-13 montre les profils mesurés de ces mêmes films de polymère.

Des mesures ont été réalisées sur ces profils. Les paramètres de mesure sont donnés par la figure 5-14 et les résultats sont mis en évidence dans le tableau 5-3.

Nous pouvons observer que plus le volume initial est important, plus large est la bordure (case  $(d_1-d_2)/2$ ). Et aussi que l'augmentation du volume tend à épaissir le plateau central.

Lorsque le volume déposé est faible, le plateau central n'est pas régulier, et c'est au centre que l'épaisseur est la plus faible.



**Figure 5-12: Photographie des films de polymères obtenus sur une surface hydrophile pour des volumes initiaux de (a) 1 nl, (b) 2,56 nl, (c) 5,6 nl et (d) 6,2 nl pour une solution de PVPh DMSO de concentration égale à 3,13%**

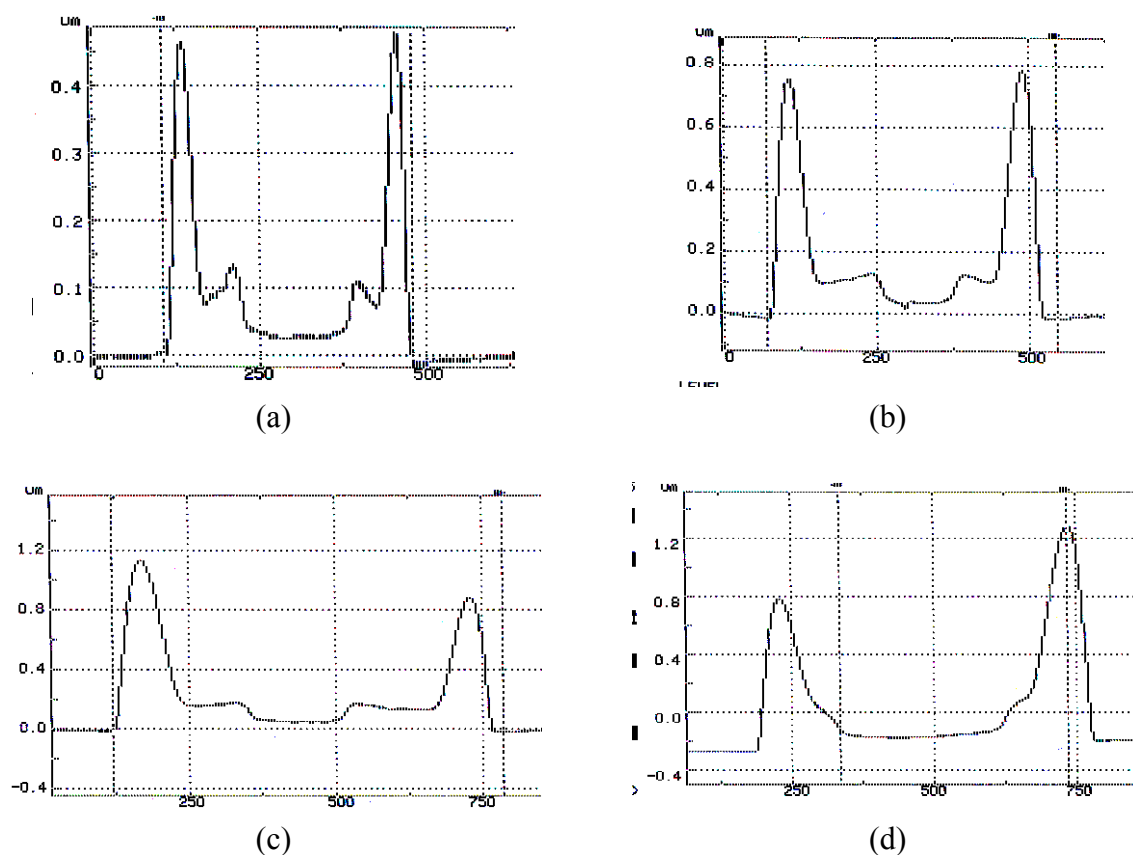


Figure 5-13 : Profil des films de polymères obtenus sur une surface hydrophile pour des volumes initiaux de (a) 1 nl, (b) 2,56 nl, (c) 5,6 nl et (d) 6,2 nl, mesurés avec un appareil Dektak

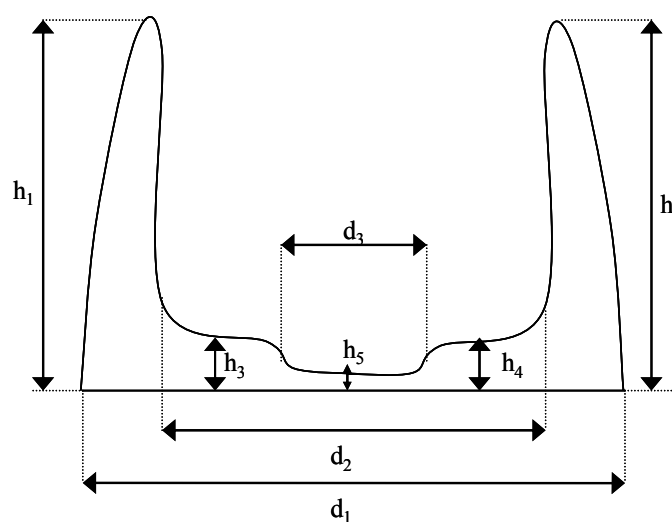


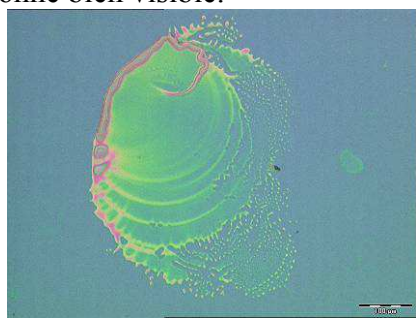
Figure 5-14 : Schéma d'un « coffee stain » avec la description des paramètres mesurés.

V (nl)	d1	d2	d3	h1	h2	h3	h4	h5	(d1-d2)/2
0,96	370	257	160	0,46	0,48	0,09	0,09	0,04	56,5
2,56	432	284	136	0,75	0,8	0,1	0,1	0,04	74
5,6	646	424	167	1,1	0,9	0,18	0,17	0,06	111
6,2	590	260		1,08	1,48	0,15	0,15	0,15	165

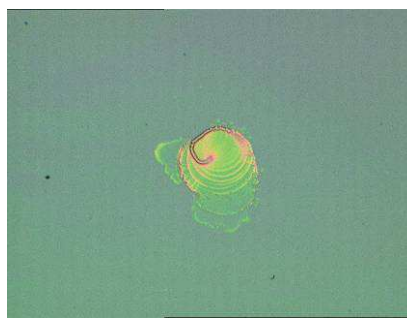
**Tableau 5-3 : Récapitulatif des mesures faites sur les films de polymère après évaporation du solvant d'une solution de PVPh DMSO à 3.13%**

A partir de la figure 5-15, nous observons un nouveau phénomène observé lors de la capture vidéo de l'évaporation d'une goutte de PVPh DMSO à 0,98% : les lignes de démouillage successives observées pour le cas de 10 et 20 gouttes. Dans ce cas, l'évaporation a lieu très rapidement. Pour expliquer ces lignes, il suffit d'observer la goutte pendant son évaporation. Une fois la goutte déposée sur la surface hydrophile, le chauffage est mis en route. Alors l'évaporation démarre et les courants internes déplacent la matière vers le bord de la goutte. Une augmentation de la concentration au bord apparaît pendant que la goutte continue de perdre le solvant. Un effet d'attachement apparaît, c'est-à-dire que la force de rappel de démouillage lorsque la goutte voit son angle de contact approché celui de l'angle de recul n'est pas assez élevé pour réussir à contenir toute la matière. Des petits sauts de la ligne de contact ont lieu et aboutissent à la formation de lignes successives.

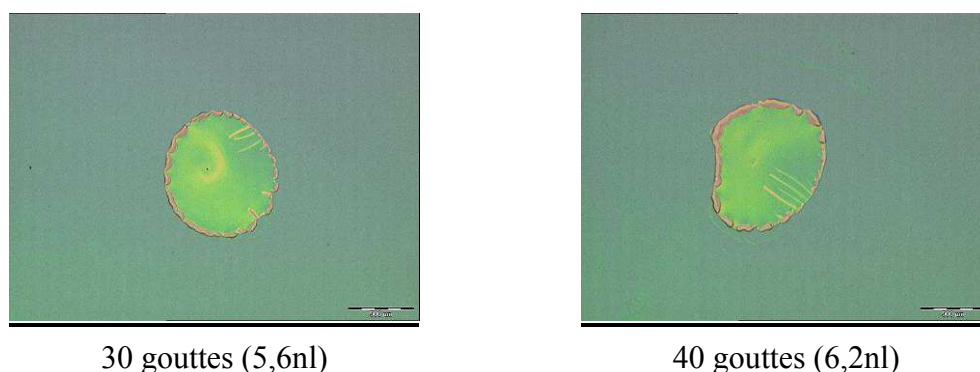
Lorsque la goutte déposée est de volume plus important (30 et 40 gouttes), les lignes de démouillage successives disparaissent, et un seul un « coffee stain » régulier apparaît avec une couronne bien visible.



10 gouttes (0,96nl)



20 gouttes (2,56nl)



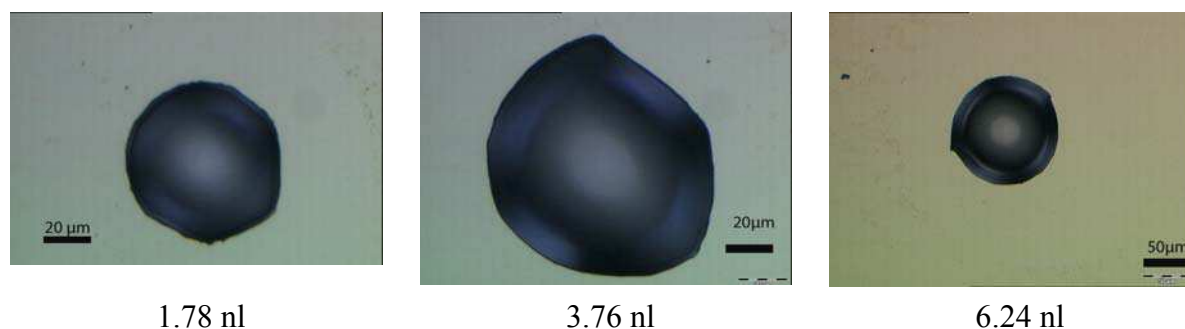
**Figure 5-15 : Photographie optique des films de polymères résultant de l'évaporation du solvant pour une solution de PVPh DMSO à 0.98%**

Le modèle développé dans ce travail de thèse ne permet pas de rendre compte des observations précédentes. Le modèle que nous utilisons est un modèle adimensionné. Initialement, les gouttes de volume différents ont toutes le même profil et particulièrement lorsque les grandeurs sont adimensionnées. Un changement de volume de goutte sur une même surface n'a aucune influence dans le calcul. Nous ne pouvons donc pas vérifier numériquement ces observations avec le modèle proposé dans ce travail.

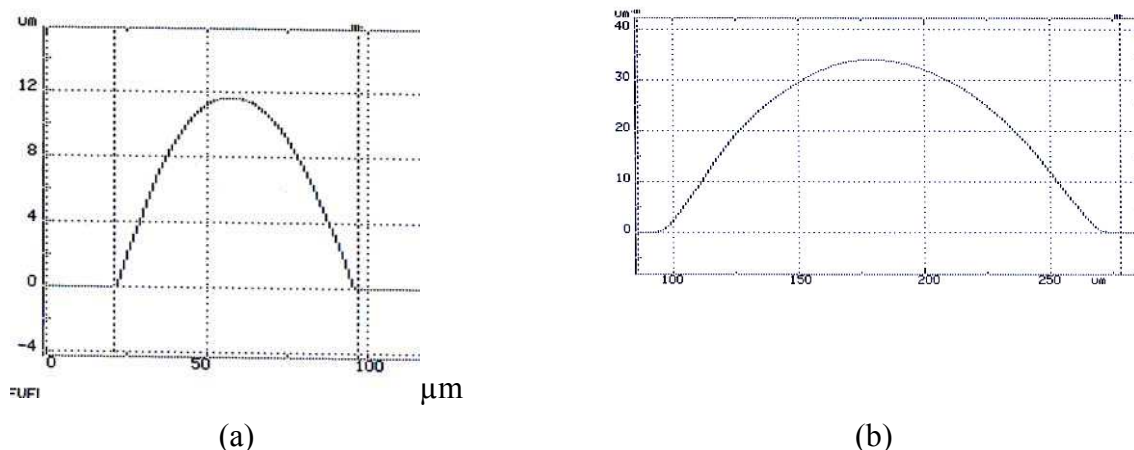
### 1.2.2 Film type calotte sphérique

Nous avons utilisés la même solution polymérique PVPh DMSO à 3,13% sur une surface, cette fois-ci, hydrophobe. Dans tous les cas, une calotte sphérique est obtenue.

La figure 5-16 montre les photographies vue de dessus de ces films pour différents volumes déposés. Sur la figure 5-17 et sur le tableau 5-4, sont présentés respectivement les profils mesurés et les mesures effectuées. Nous remarquons que plus le volume de goutte est élevé, plus grand est le film (diamètre et hauteur). Aussi, ces différents films sont assez semblables, le rapport du diamètre et de la hauteur sont assez voisins puisque compris entre 5 et 6. Cette observation est à mettre en relation avec les propriétés physico chimique du polymère en interaction avec la surface. D'autres essais avec le même polymère et un solvant différent ainsi qu'avec des polymères différents mettront en évidence cette observation.



**Figure 5-16 : Photographies optique des films de polymères obtenues après évaporation du solvant pour des volumes initiaux différents : (a) 1.78 nl, (b) 3.76 nl, (c) 6.24 nl**



**Figure 5-17 : Profil obtenu par profilométrie mécanique pour des films de polymères après évaporation du solvant pour des volumes initiaux de (a) 1.78 nl, (b) 14.99 nl**

Volume initial (nl)	Diamètre final (μm)	Hauteur finale (μm)	$D_{\text{final}}/D_{\text{initial}}$	$h_{\text{final}}/h_{\text{initial}}$	$h_{\text{fin}}/d_{\text{fin}}$
1.78	74	12.6	0.40	0.13	0.17
2.76	113	18.5	0.48	0.15	0.16
6.24	125	25.3	0.44	0.17	0.20
7.12	146	28.3	0.48	0.19	0.19
12.82	165	35.8	0.46	0.19	0.22
14.99	182	34.0	0.49	0.17	0.19

**Tableau 5-4 : Récapitulatif des caractéristiques géométriques des films de polymères obtenus sur une surface hydrophobe à partir d'une solution de PVPh DMSO à 3.13%**

Finalement, nous avons établi que pour une goutte de solution de PVPh DMSO de concentration initiale 3,13%, le rapport  $d_{\text{final}}/d_{\text{initial}}$  est égal à  $45\% \pm 5\%$  et le rapport  $h_{\text{finale}}/h_{\text{initiale}}$  égal  $0,16\% \pm 3\%$ .



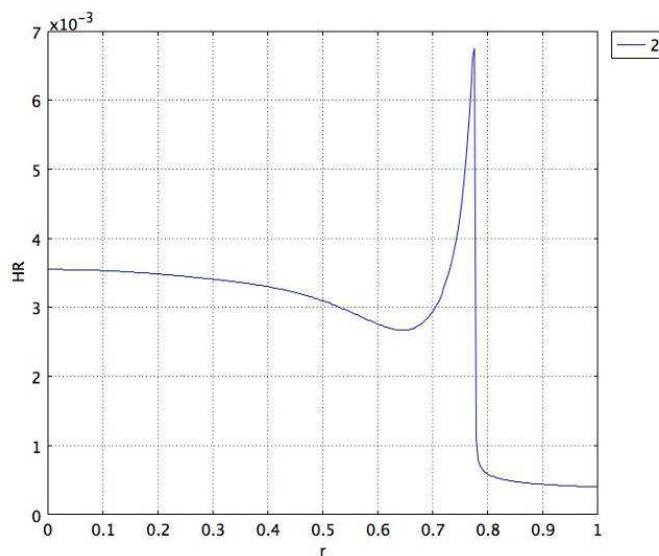
## 2 Simulation numérique de l'évaporation de gouttes de solutions polymériques

### 2.1 Comparaison avec les expériences de formation de film de polymère

Nous avons choisi de traiter le cas le plus proche des conditions réelles de fabrication d'une bio-puce utilisant des techniques de l'impression jet d'encre. Nous avons retenu une concentration initiale de 3.13% en polymère, sur une surface hydrophile. Pour comparer avec le cas expérimental décrit précédemment, nous avons choisis  $E$  égal à 40 et une taille de maille égale à 0,0033.

La figure 5-18 présente la forme finale du film de polymère obtenu après évaporation d'une solution de polymère de concentration initiale 3%.

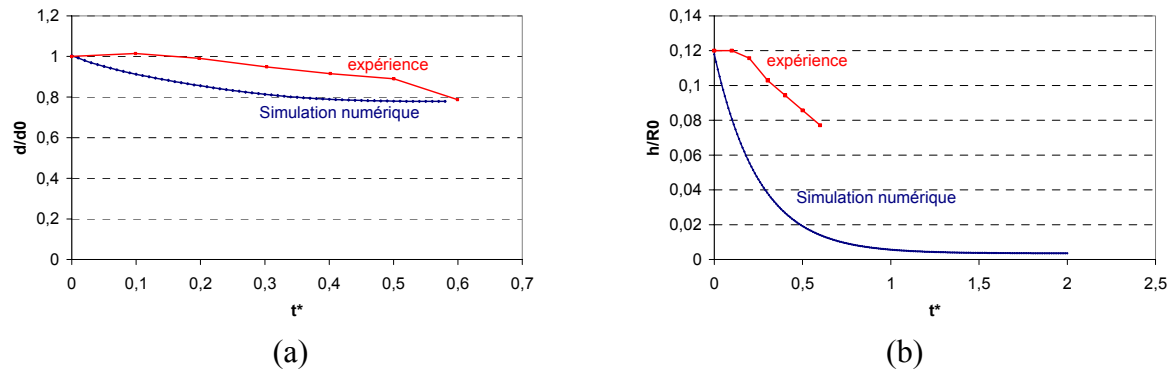
Nous obtenons un « coffee stain » comme dans les expériences présentées dans les paragraphes 1.1.1 et 1.2.1. Nous obtenons le même rapport  $D_{fin}/d_{ini}$  soit 0,78.



**Figure 5-18 : Forme finale du film de polymère obtenu après évaporation du solvant d'une solution de polymère de concentration initiale 3 %.**

Concernant l'évolution de la hauteur et du diamètre de la goutte au cours du temps, la comparaison n'est pas aussi parfaite. Des différences subsistent comme le montre la figure 5-19. Numériquement, la mesure du rayon ne peut pas se faire au-delà de  $t^*=0,6$  car le « coffee stain » se forme et les variations de la hauteur de la goutte au voisinage de la ligne de contact ne le permettent pas. Cela dit, à partir de la figure 5-19 (a), lorsque que nous comparons l'évolution du diamètre adimensionné issu de l'expérience et de la simulation, nous observons des points initiaux et finaux ( $t^*=0,6$ ) identiques et une différence de

comportement sur l'évolution de ces grandeurs. Cette différence s'explique par le choix de notre modèle qui repose des hypothèses simplificatrices. En effet, par exemple, nous avons supposé une concentration homogène sur la hauteur de la goutte à un rayon donné. Ce résultat est encore plus visible sur la figure 5-19 (b) où les écarts sont encore plus grands.

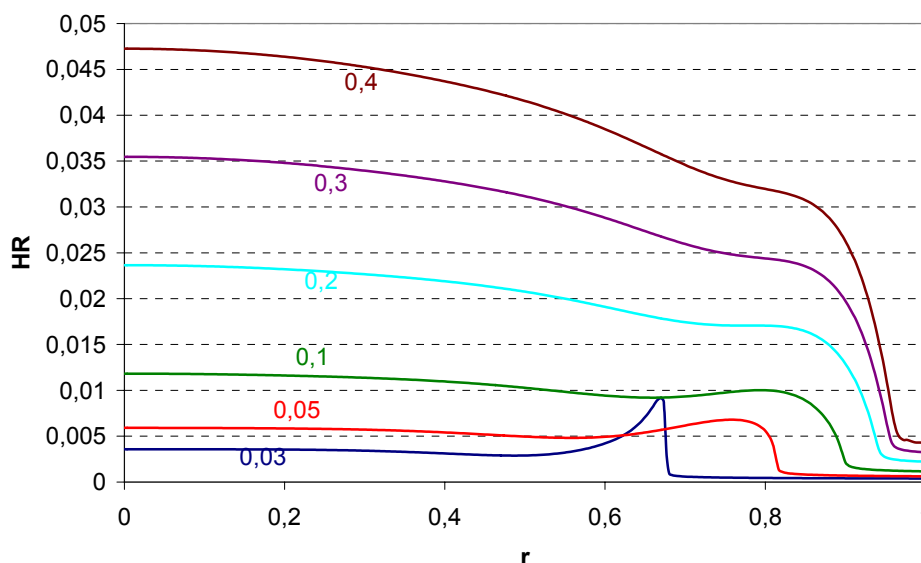


**Figure 5-19 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques de l'évaporation d'une goutte de solution de PVPh DMSO de concentration initiale 3,13%**

## 2.2 Influence de la concentration initiale

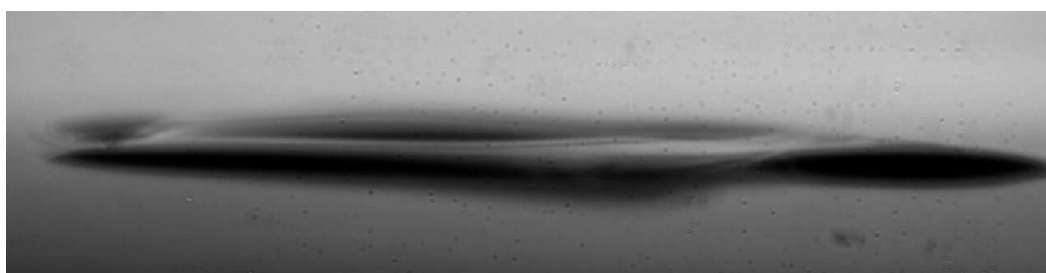
A partir de l'exemple précédent correspondant au cas réel d'une goutte de PVPh DMSO de concentration initiale de 3,13%, nous proposons de regarder l'influence de la concentration initiale.

Nous avons réalisé des calculs supplémentaires en prenant en compte des concentrations plus élevées, présentées par la **figure 5-20**. Nous observons qu'à partir d'une concentration critique, la goutte est fixée et son diamètre n'évolue quasiment pas. Nous rappelons qu'initialement, la goutte a un rayon égal à 1. Pour une concentration de 3%, nous obtenons un rapport  $D_{fin}/D_{ini}$  égal à 0,79. Pour des concentrations initiales de 30 et 40%, ce rapport vaut respectivement 0,96 et 0,97.



**Figure 5-20 : Influence de la concentration initiale sur la forme finale des films polymériques**

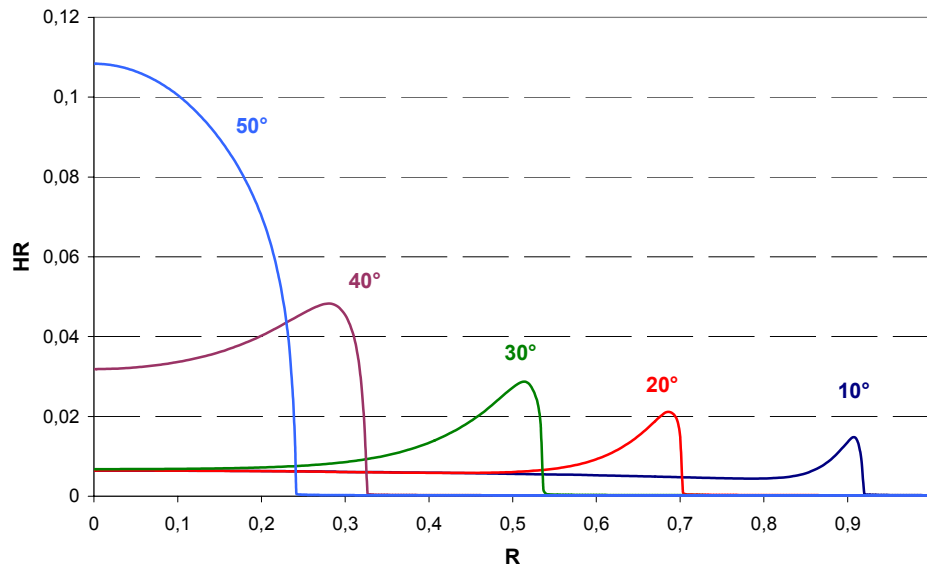
Nous remarquons qu'à partir d'une concentration de 5 à 10%, le « coffee stain » est atténué et que l'augmentation de la concentration permet de supprimer le « coffee stain » au profit d'une calotte sphérique. Pour vérifier ces prédictions numériques, nous avons utilisés une solution de PVPh DMSO à une concentration initiale de 9,88% sur une surface hydrophile. La figure 5-21 montre que le film obtenu après évaporation du solvant est un « coffee stain ». La netteté de l'image n'est pas la meilleure mais nous voyons bien qu'il ne s'agit pas d'une calotte sphérique.



**Figure 5-21 : Photographie représentant un « coffee stain » issu de l'évaporation de solvant d'une goutte de PVPh DMSO de concentration initiale 9,88% sur une surface hydrophile**

### 2.3 Influence de l'angle de contact

Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'étudier l'évaporation d'une goutte de solution polymérique pour différents angle de contact d'équilibre. Pour cette étude, nous avons choisis  $E_0=2$ .  $c_0=0.01$ , les autres paramètres restant identiques. La figure 5-22 suivante montre les profils des films de polymères obtenus après évaporation du solvant.



**Figure 5-22: Influence de la valeur de l'angle de contact à l'équilibre sur la forme finale des films de polymères**

Nous observons que la taille du film de polymère est dépendante de la valeur de l'angle de contact à l'équilibre. Plus l'angle d'équilibre est élevé, plus le rayon du film final est faible. De plus, nous remarquons qu'à partir d'une valeur d'angle de contact supérieure à 50°, le « coffee stain » disparaît. Bien que, dans cet exemple, le nombre d'évaporation choisi ne soit pas celui qui correspond aux expériences, nous montrons simplement que l'augmentation de la valeur de l'angle de contact à l'équilibre permet de passer du « coffee stain » à la calotte sphérique.

Expérimentalement, nous avons travaillé avec une solution de PVPh DMSO sur une surface hydrophobe et sur une surface hydrophile, et nous avons montré pour une concentration initiale de 3,13% qu'un « coffee stain » est formé sur la surface hydrophile alors qu'une calotte sphérique est formée sur la surface hydrophobe.

Nous en déduisons que pour une concentration donnée et à un taux d'évaporation donné, il existe un angle de contact d'équilibre critique. En dessous de cet angle critique, des « coffee stain » sont formés tandis qu'au dessus, c'est une calotte sphérique qui est formé.

## 2.4 Conclusion

En utilisant le modèle de la lubrification et de la hauteur de résine, nous avons montré, dans certains cas, qu'il y a un bon accord entre la simulation et les expériences. En adaptant le nombre d'évaporation, nous obtenons le même rapport  $D_{fin}/D_{ini}$  expérimentalement et numériquement.

Qualitativement, nous montrons que l'augmentation de la concentration initiale permet de faire disparaître les « coffee stain » au profit de calotte sphérique. De plus, lorsque la

concentration initiale augmente, le rapport  $D_{fin}/D_{ini}$  augmente également et finalement tend vers 1.

D'autre part, nous montrons que l'augmentation de la valeur de l'angle de contact à l'équilibre permet la disparition du « coffee stain » au profit de la calotte sphérique.

Quantitativement, les résultats ne semblent pas aussi bons mais néanmoins, ces résultats permettent une très bonne analyse qualitative.

Finalement, nous rappelons que ce modèle est limité par la prise en compte de surfaces dont l'angle de contact à l'équilibre est supérieur à  $60^\circ$ .

### 3 Refroidissement de films polymériques

Dans cette dernière partie, nous proposons d'étudier la dernière étape majeure du procédé de synthèse supportée des oligosaccharides : le refroidissement des films de polymères.

#### 3.1 Rappel sur les puces type puits

Dans le cadre de l'étude déjà réalisée sur les puces à ADN (Vadillo 2007), ils avaient montré qu'à température ambiante, des fissures apparaissent sur les bords de la cuvette, représentées par la figure 5-23. Ces fissures sont un réel problème puisque elles ne garantissent pas une bonne tenue du film en présence de plusieurs réactifs. Des réactions parasites pourraient avoir lieu. Pour éviter ces fissures, nous avons choisis de modifier la géométrie de la puce. Nous allons maintenant nous intéresser à des puces planes.

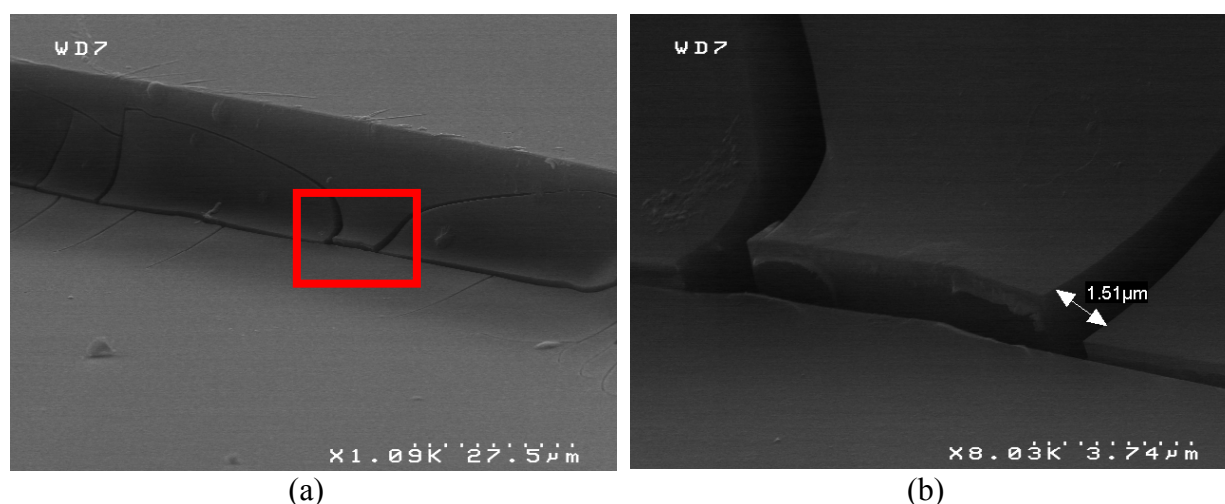


Figure 5-23 : Photographie du bord d'une puce à site type cuvette (a) ; focus sur une fissure (b)

#### 3.2 Puces planes

Pour cette étude, jamais présentée dans la littérature, nous avons considéré les 3 surfaces utilisées précédemment. Deux modes de refroidissement ont été testés : un refroidissement progressif et un refroidissement instantané. Le protocole est le suivant : pour réaliser un refroidissement instantané entre la température ambiante et la température de travail fixée à  $-60^{\circ}\text{C}$ . La puce est déposée directement sur la surface froide ; pour réaliser un refroidissement progressif. La puce est posée sur la surface du groupe froid à température ambiante, seulement après l'appareil de refroidissement est mis en fonctionnement. Nous faisons remarquer qu'il est possible de contrôler la rampe de refroidissement grâce au logiciel de contrôle de l'appareil.

Dans tous les essais réalisés, aucun changement n'est apparu au niveau du film de polymère et de sa tenue. Les profils et les dimensions de tous les films sont restés identiques pendant toutes ces expériences. En raison de ces résultats, nous supposons qu'il n'y a pas eu de modification de morphologie des films polymériques car la différence de température n'était pas assez importante. Cela montre que la géométrie plane, dans la gamme de température étudiée, permet de s'affranchir des désagréments observés lors de mêmes essais avec des géométries type cuvette.

#### 4 Comparaison puce type cuvette / puce plane

Dans ce dernier paragraphe, nous proposons de réaliser un comparatif entre des puces de géométrie plane étudiées dans ce travail de thèse et des puces de géométrie cuvette utilisées par d'autres équipes de recherche. Le tableau 5-5 liste les différentes étapes de fabrication d'une bio-puce cuvette et plane en fonction des inconvénients et des avantages. Nous choisissons la convention de signe suivante :

- ++ : Résultat très satisfaisant
- + : Résultat satisfaisant ;
- - : Résultat insatisfaisant ;
- -- : Résultat très insatisfaisant. inadapté.

	Puce plane	Puce type « cuvette »
Fabrication des supports bruts des puces	++	+
Traitement de surface spécifique	++	--
Localisation des sites	+	++
Dépôt localisé de gouttes de solutions polymériques	++	+-
Formation du film protecteur de polymère	++	--
Comportement thermomécanique des films de polymères en refroidissement	++	-
Nettoyage des puces. Retrait du film de polymères.	++	-

Tableau 5-5 : Avantages et inconvénients des puces planes et des puces types cuvettes



Au regard du tableau précédent, nous observons que la puce plane présente tous les avantages que la puce type cuvette n'avait pas. Dans le cas de la puce cuvette, les traitements de surface sont difficiles à réaliser notamment sur les bords de la cuvette (Vadillo 2007).

Pour déposer localement les gouttes de solutions polymériques dans les cuvettes, il est nécessaire de posséder un dispositif d'éjection adapté aux dimensions du système. Il faut concilier le nombre de gouttes (volume déposé) et la quantité de polymère désiré pour correctement protéger le site. Lors de la formation du film, le polymère a tendance à se concentrer dans les coins, et l'épaisseur au centre de la cuvette devient alors très faible, insuffisante dans certains cas pour correctement protéger le site. Une étape majeure du procédé de fabrication in situ par protection de film polymérique est le refroidissement. Dans le cas de la puce à ADN, le refroidissement n'intervenait pas car les réactions chimiques de greffage ont lieu à température ambiante. Alors que pour une puce à oligosaccharide, il est nécessaire de refroidir pour contrôler précisément les réactions de greffage.

Des fissures ont été observées, localisées bien souvent dans les coins de la cuvette. Ces fissures ne permettent pas de garantir une protection efficace face aux solvants et aux différents réactifs utilisés dans le procédé. Enfin, la dernière étape, qui consiste à retirer le film de polymère n'est pas très simple pour les puces type cuvettes, car le polymère étant concentré dans les coins, il n'est pas facile de le retirer simplement et rapidement. Nous pouvons supposer qu'une trop longue exposition au solvant pourrait dégrader le travail déjà effectué sur la puce.

Avec tous ces éléments, nous nous rendons compte que la géométrie de puce plane est beaucoup mieux adaptée à la fabrication par synthèse supportée et étape de masquage par un film de polymère que la puce type cuvette.

## 5 Conclusion

Dans ce cinquième chapitre, nous avons réalisé une étude expérimentale et une simulation numérique de l'évaporation de goutte de solution polymérique sur une surface chauffée.

Expérimentalement, nous montrons que selon le type de surfaces (hydrophile, hydrophobe, structurée hydrophile/hydrophobe), deux types de films sont obtenus. Sur la surface hydrophile, des « coffee stain » sont obtenus avec toutes les solutions testées. Sur la surface hydrophobe, des calottes sphériques ont été obtenus pour la solution de PVPh DMSO de concentration comprise entre 0,5 et 5%.

Sur la surface structurée par une zone hydrophile entourée d'une zone hydrophobe, nous avons obtenu les deux types de films. Il y a d'une part un effet de la concentration initiale et d'autre part un effet de ce que nous appelons la fraction de recouvrement. La fraction de recouvrement, correspondant au rapport entre le diamètre d'une goutte en vol de volume équivalent à la goutte déposée et le diamètre du site, montre qu'à une concentration donnée, il faut un volume minimal pour obtenir, après évaporation du solvant, une calotte sphérique.

Le modèle numérique, basé sur la méthode de la lubrification et d'un modèle de hauteur de résine, développé dans ce travail permet l'étude de surface dite hydrophile ; au-delà d'une valeur de 50° de l'angle de contact à l'équilibre, le modèle ne converge pas.

En choisissant judicieusement le nombre d'évaporation, nous montrons que nous obtenons les mêmes rapports  $D_{fin}/D_{ini}$  expérimentalement que numériquement. Bien que ce modèle ne donne pas d'excellent résultat d'un point de vue quantitatif, les résultats qualitatifs sont en accord avec les expériences. L'augmentation de la concentration initiale ou de la valeur de l'angle de contact à l'équilibre permet de supprimer les « coffee stain » au profit des calottes sphériques. Ce modèle, initialement développé pour étudier des films minces de polymères, est donc bien utilisable pour l'étude de goutte de solutions polymériques.

L'étude expérimentale sur le refroidissement des films de polymères montre que la configuration adoptée dans ce travail (puce plane) est très bien adaptée au procédé de fabrication d'une bio-puce à oligosaccharides par synthèse supportée. Les puces planes font disparaître des effets indésirables qui existaient lorsque la puce avait une géométrie type cuvette.

## **Conclusions**

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la fabrication d'une puce à oligosaccharides par synthèse supportée et par masquage par un film de polymère. C'est une technique déjà utilisée pour la puce ADN et seulement très récemment a été adaptée pour la synthèse supportée d'oligosaccharides. Dans ce contexte, un travail expérimental sur l'évaporation de goutte de solvant pur et de goutte de solutions polymériques a été fait. Un modèle numérique de ces phénomènes a également été mis en place. La synthèse d'oligosaccharides requiert également une phase de refroidissement dont les effets ont été discutés.

L'originalité de nos travaux repose sur une étude de l'ensemble des phénomènes fluidiques et thermiques intervenant dans la synthèse supportée d'oligosaccharides. Pour cela plusieurs pistes originales ont été choisies :

- utilisation de trois surfaces différentes : une surface homogène hydrophile, une surface homogène hydrophobe et une surface structurée par une zone hydrophile entouré d'une zone hydrophobe ; sur l'utilisation d'un polymère supplémentaire susceptible de permettre une protection efficace des sites et sur l'adaptation du modèle de hauteur de résine initialement développé pour l'étude de film mince à des gouttes.
- détermination des polymères respectant les contraintes de solubilité imposées par le procédé de fabrication de la puce à oligosaccharides : le PVPh et le PVDF. Nous les avons caractérisé par analyse enthalpique différentiel (DSC) et par analyse thermogravimétrique (ATG) ce qui nous a permis de vérifier leur très bonne stabilité dans la gamme de température de notre étude. Des mesures de rhéologies de ces polymères en solution et des tests d'éjections nous ont permis de vérifier l'éjectabilité des solutions par un dispositif piézo-électrique.

Ce mémoire décrit en détail l'ensemble des techniques d'expérience, de caractérisation et de mesure : le dispositif d'éjection, de chauffage et de refroidissement ; les techniques de capture vidéo, de microscopie, de traitement d'image et de profilométrie. Le procédé de fabrication des puces et leurs configurations ont été présentés.

Dans le troisième chapitre, nous avons justifié et présenté le modèle numérique utilisé dans notre travail. Le modèle repose sur la méthode de la lubrification auquel un modèle de hauteur de résine a été ajouté pour prendre en compte le polymère dans le cas de l'évaporation d'une goutte de solution polymérique qui constitue également une originalité du travail. En effet,

l'évaporation de films de polymères a été traitée par le passé en utilisant les équations de lubrification couplée avec une équation décrivant l'évolution de concentration et de la viscosité. Notons que ce modèle ne permet pas de travailler avec des surfaces dont l'angle de contact à l'équilibre dépasse  $60^\circ$ .

Dans le quatrième chapitre, nous avons décrit expérimentalement et numériquement l'évaporation d'une goutte de solvant pur. Nous avons observé qu'il existe cinq configurations d'équilibre pour une goutte de solvant sur une surface structurée, selon le volume de la goutte. Nous avons montré les différents types de comportement que peut avoir la goutte selon la nature de la surface lorsque la goutte s'évapore à température constante. Nous montrons également que le temps d'évaporation varie comme une fonction puissance de la température. Pour l'eau et le DMSO, nous obtenons les coefficients d'exposants respectifs 2.55-2.9 et 3.9. En utilisant la simulation numérique, nous montrons que le nombre d'évaporation  $E$  varie aussi comme une fonction puissance de la température, et que les valeurs des coefficients correspondantes à l'eau et au DMSO sont très semblables à celles obtenues par les expériences.

Lorsque l'évaporation se déroule à température croissante, le comportement sur surface homogène hydrophile ou hydrophobe correspond bien aux observations faites sur le comportement à température constante. Par contre, pour l'étude d'une surface hétérogène, nous observons des différences par rapport aux surfaces homogènes. Lorsque la ligne de contact atteint la discontinuité de mouillabilité de la surface, des ruptures de pentes sont apparues sur les courbes représentant l'évolution du diamètre de contact et de la hauteur. La variation du diamètre est ralentie et celle de la hauteur est accélérée. Nous avons également considéré l'évaporation d'une ligne de goutte pour étudier l'influence d'une goutte sur sa voisine. Nous montrons que pour une ligne de 3 ou 5 gouttes, c'est la goutte centrale qui s'évapore en dernier et que l'augmentation de la distance entre les gouttes permet d'accélérer l'évaporation de toutes les gouttes qui alors se comportent comme des gouttes uniques.

Dans le cinquième chapitre, nous avons décrit expérimentalement et numériquement l'évaporation d'une goutte de solution polymérique sur une surface chauffée.

Expérimentalement, nous montrons que selon le type de surfaces (hydrophile, hydrophobe, structurée hydrophile/hydrophobe), deux types de films sont obtenus. Sur la surface hydrophile, des « coffee stain » sont obtenus avec toutes les solutions testées. Sur la surface hydrophobe, des calottes sphériques ont été obtenues pour la solution de PVPh DMSO de

concentration comprise entre 0,5 et 5%. Sur la surface structurée par une zone hydrophile entourée d'une zone hydrophobe, nous avons obtenu les deux types de films. Il y a d'une part un effet de la concentration initiale et d'autre part un effet de ce que nous appelons la fraction de recouvrement. La fraction de recouvrement, correspondant au rapport entre le diamètre d'une goutte en vol de volume équivalent à la goutte déposée et le diamètre du site, montre qu'à une concentration donnée, il faut un volume minimal pour obtenir, après évaporation du solvant, une calotte sphérique. Le modèle numérique, basé sur la méthode de la lubrification et d'un modèle de hauteur de résine, développé dans ce travail permet l'étude de surface dite hydrophile ; au-delà d'une valeur de  $50^\circ$  de l'angle de contact à l'équilibre, le modèle ne converge pas. En choisissant judicieusement le nombre d'évaporation, nous montrons que nous obtenons les mêmes rapports  $D_{fin}/D_{ini}$  expérimentalement que numériquement. Bien que ce modèle ne donne pas très probants d'un point de vue quantitatif, les résultats qualitatifs sont en bon accord avec les expériences. L'augmentation de la concentration initiale ou de la valeur de l'angle de contact à l'équilibre permet de supprimer les « coffee stain » au profit des calottes sphériques. Ce résultat peut être utilisé expérimentalement pour supprimer les effets délétères de recouvrement partiel des sites de synthèse. Nous avons ainsi montré que le modèle, initialement développé pour étudier des films minces de polymères, est justifié pour l'étude de goutte de solutions polymériques. L'étude expérimentale sur le refroidissement des films de polymères montre que la configuration adoptée dans ce travail (puce plane) est très bien adaptée au procédé de fabrication d'une bio-puce à oligosaccharides par synthèse supportée. Les puces planes font disparaître des effets indésirables qui existaient lorsque la puce avait une géométrie type cuvette qui est la configuration largement utilisée dans la synthèse supportée.

### ***Limites et perspectives***

Dans ce travail, nous avons cherché à apporter des éléments de réponses à la compréhension du problème de l'évaporation d'une goutte de solution polymérique sur une surface structurée par une zone hydrophile entourée d'une zone hydrophobe.

Nous avons mis en évidence des comportements nouveaux qu'il s'agira d'étudier plus en détail. Il serait, par exemple, intéressant de déterminer le facteur de recouvrement entre une goutte de solution polymérique et le site hydrophile. Ce facteur donnerait un indicateur sur la transition de formation d'un « coffee stain » ou d'une calotte sphérique, pour une

concentration initiale donnée. Le degré d'élasticité de la solution peut également avoir une influence.

Numériquement, nous avons montré que le modèle développé dans ce travail permet une bonne compréhension qualitative de la formation d'un film de polymère par évaporation de solvant. Il subsiste encore quelques difficultés pour faire des comparaisons quantitatives en raison de la détermination de paramètres mais ce modèle possède un très bon potentiel qui peut être utilisé rigoureusement chaque fois que l'angle de contact est inférieur à  $60^\circ$ . Différentes lois constitutives peuvent être utilisées ce qui augmente encore le spectre d'utilisation de cette méthode. C'est l'une des raisons pour approfondir le travail qui a été initié dans ce mémoire.

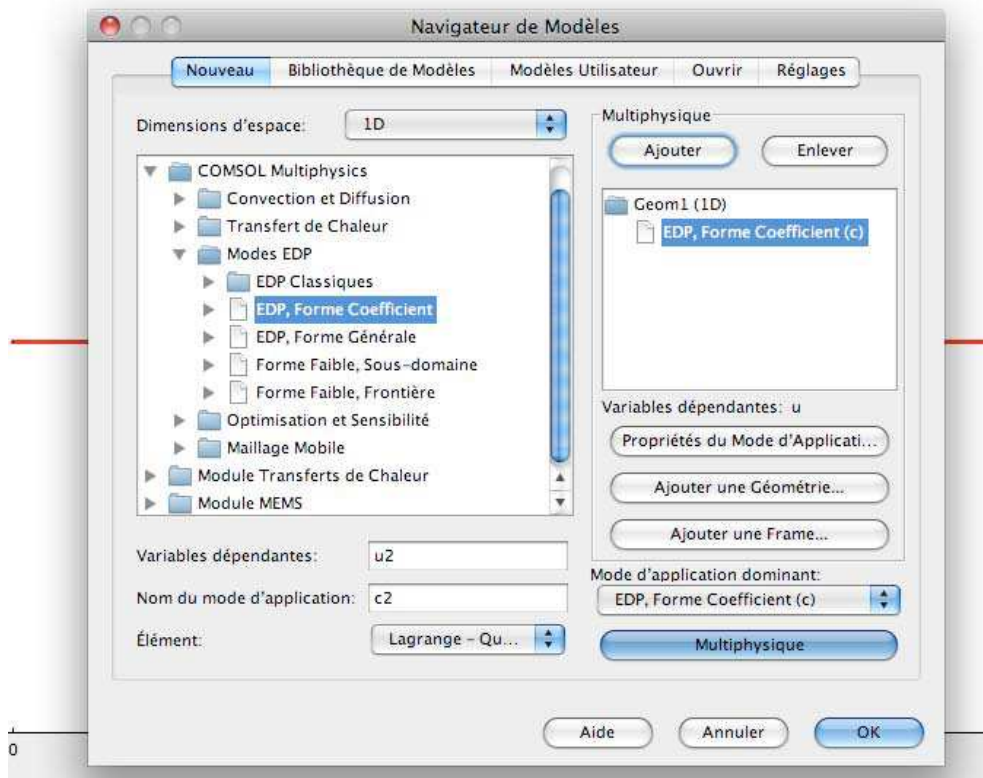
## Annexe A

Comsol Multiphysics est un logiciel de simulation qui permet d'effectuer toutes les étapes d'un processus de modélisation : nous pouvons définir la géométrie et le maillage, choisir le modèle physique, résoudre et visualiser les résultats.

Dans notre cas, nous n'avons pas choisi de modèle physique déjà existant dans Comsol. Nous avons utilisé le module de résolution d'équations différentielles.

Pour créer le modèle, il faut respecter la marche à suivre suivante :

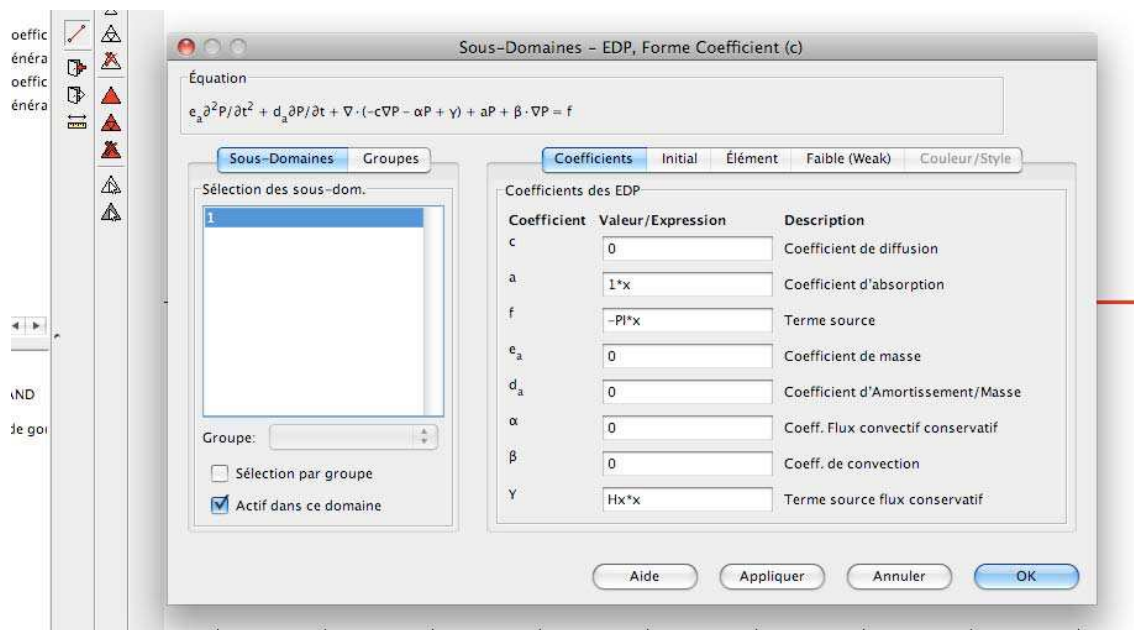
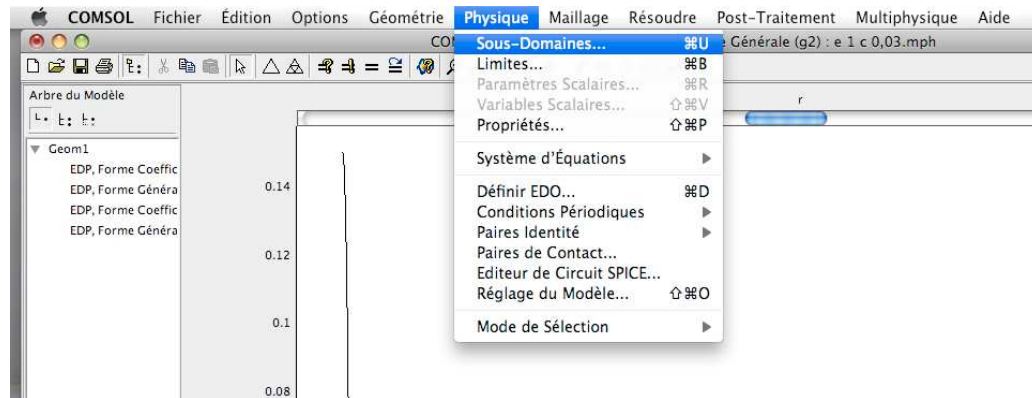
- 1) dans l'onglet Fichier, choisir Nouveau, puis faire apparaître le côté droit de la fenêtre multiphysics ;
- 2) Choisir la dimension de l'espace ;
- 3) Dans le mode EDP, choisir les formes générales ou coefficient pour ajouter une équation au modèle.



Ensuite il faut créer la géométrie. Dans le cas présent, nous définissons un segment compris entre les abscisses 0 et 5.

Ensuite dans l'onglet Multiphysique, nous choisissons l'équation à implémenter dans le modèle.

Dans l'onglet Physique/Sous domaine, nous complétons l'équation sur le domaine ainsi que les conditions initiales.



Nous répétons cette opération sur les conditions limites (onglet Physique/Limites).

La première équation est alors complètement intégrée dans le modèle. Nous répétons cette opération sur les autres équations du modèle.

Il ne reste plus qu'à définir le maillage, mettre à jour le modèle, initialiser et démarrer le calcul.

Dans l'onglet Post-Traitement, nous trouvons tous les outils permettant de visualiser les résultats.



## Annexe B

Dans cette annexe, nous présentons les courbes représentant le temps d'évaporation en fonction de la température pour le DMSO sur les surfaces hydrophile et hydrophobe (chapitre 4).

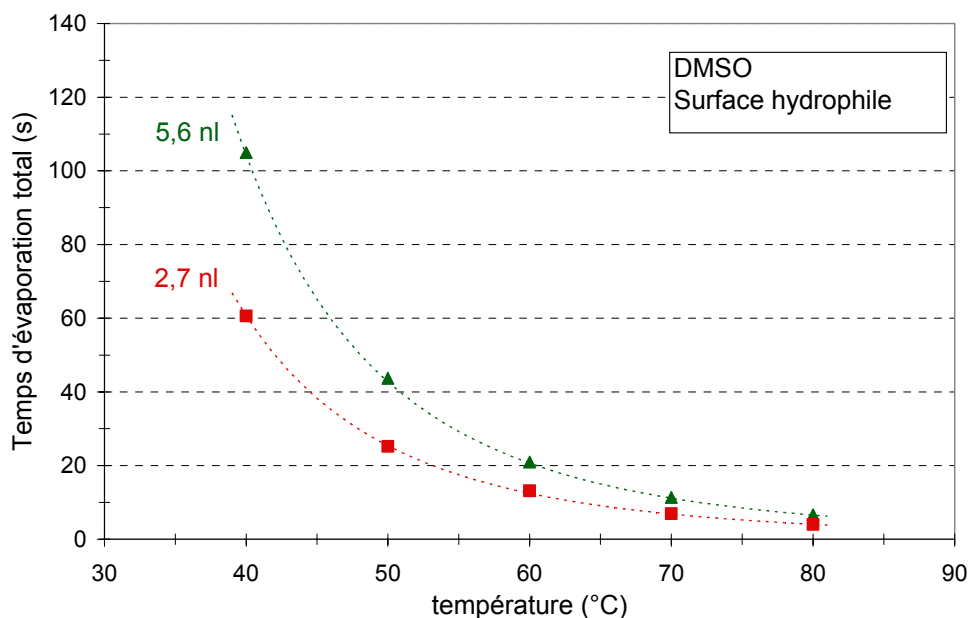


Figure 24 : Temps d'évaporation pour différents volume de DMSO et différentes températures sur une surface hydrophile

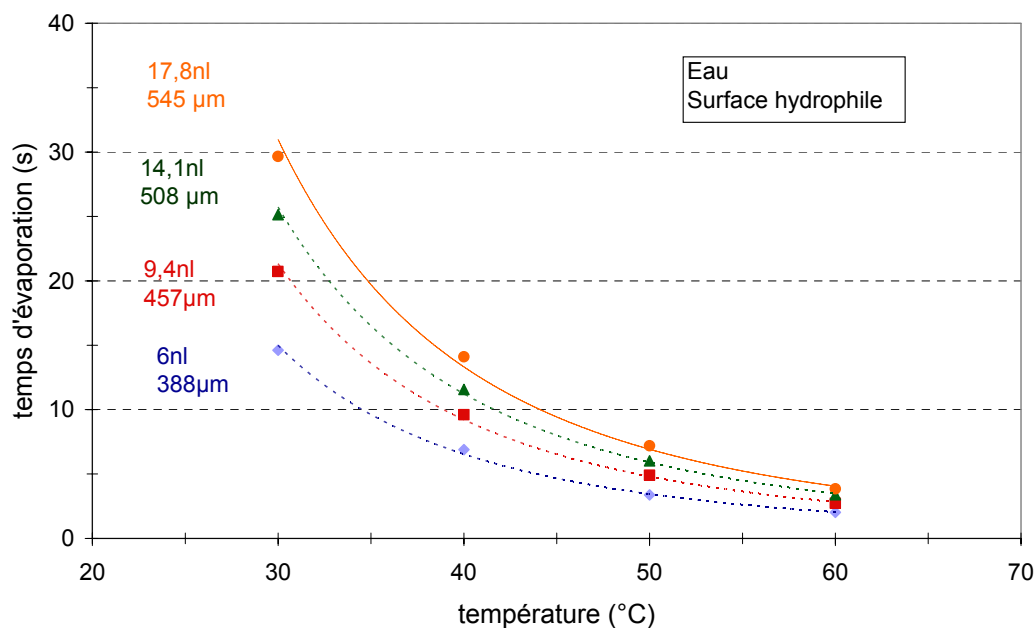


Figure 25 : Temps d'évaporation pour différents volume d'eau et différentes températures sur une surface hydrophile

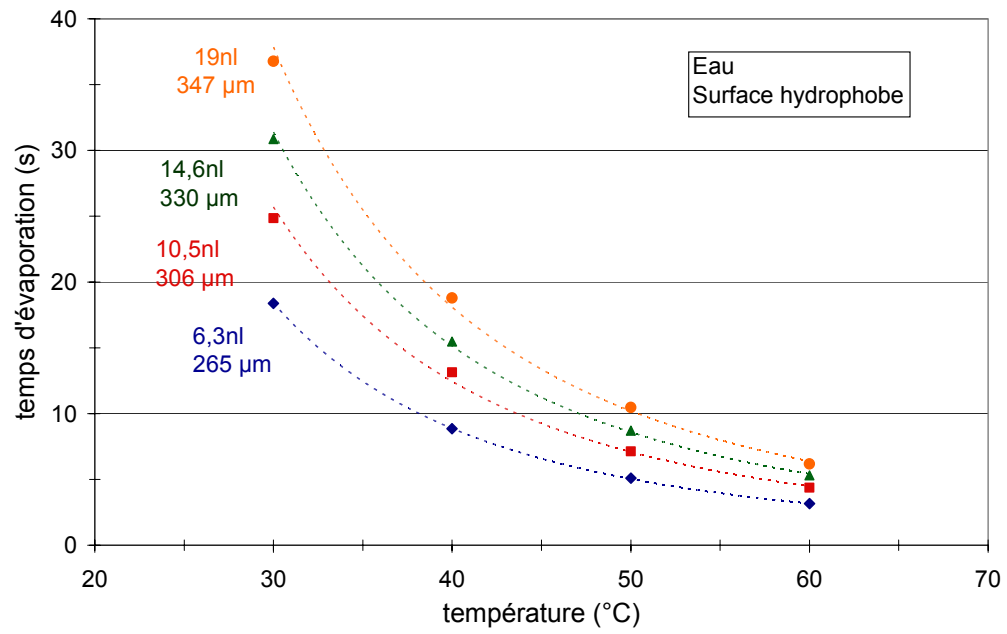


Figure 26 : Temps d'évaporation pour différents volume d'eau et différentes températures sur une surface hydrophobe

## ***Références bibliographique***

- Adachi, E., A. S. Dimitrov, et al. (1995). "Stripe Patterns Formed on a Glass Surface during Droplet Evaporation." Langmuir **11**(4): 1057-1060.
- Adam, N. K. (1941). The physics and chemistry of surfaces, Oxford University Press.
- Agilent. from <http://www.agilent.com>.
- Anderson, D. M. and S. H. Davis (1995). "The spreading of volatile liquid droplets on heated surfaces." Physics of Fluids **7**: 248.
- Baron, D., M. Raharijaona, et al. (2007). "DNA microarrays." ITBM-RBM **28**(5-6): 210-215.
- Birdi, K. S. and D. T. Vu (1993). "Wettability and the evaporation rates of fluids from solid surfaces." Journal of Adhesion Science and Technology **7**(6): 485-493.
- Birdi, K. S., D. T. Vu, et al. (1989). "A study of the evaporation rates of small water drops placed on a solid surface." J. Phys. Chem. **93**(9): 3702-3703.
- Bormashenko, E., R. Pogreb, et al. (2006). "Self-assembly in evaporated polymer solutions: Influence of the solution concentration." Journal of Colloid and Interface Science **297** (2): 534-540.
- Bourges-Monnier, C. and M. E. R. Shanahan (1995). "Influence of Evaporation on Contact Angle." Langmuir **11**(7): 2820-2829.
- Bryan, M. C., O. Plettenburg, et al. (2002). "Saccharide Display on Microtiter Plates." Chemistry and Biology **9**: 713-720.
- Budtov, V. P. (1976). "Generalized concentration dependence of the viscosity of concentrated polymer solutions." Mechanics of Composite Materials **12**(1): 151-154.
- Burelbach, J. P., S. G. Bankoff, et al. (1988). "Nonlinear stability of evaporating/condensing liquid films." J. Fluid Mech **195**: 463-494.
- Burelbach, J. P., S. G. Bankoff, et al. (1998). "Nonlinear stability of evaporating/condensing liquid films." J. Fluid Mech **195**: 463-494.
- Casu, B., M. Guerrini, et al. (2004). "Structural and Conformational Aspects of the Anticoagulant and Anti-thrombotic Activity of Heparin and Dermatan Sulfate." Current Pharmaceutical Design **10**(9): 939-949.
- Chaumat, L. and J. L. Brenguier (2001). "Droplet spectra broadening in cumulus clouds. Part II: Microscale droplet concentration heterogeneities." Journal of the atmospheric sciences **58**(6): 642-654.

## Références bibliographiques

- Chen, C. T., C. L. Chiu, et al. (2008). "Dynamic evolvment and formation of refractive microlenses self-assembled from evaporative polyurethane droplets." Sensors and Actuators A: Physical.
- Chevolot, Y., E. Laurenceau, et al. (2007). "Oligosaccharide biochips." IRBM **28**(5-6): 194-209.
- Darona-Frassy, J. (2008). E-DROP : Interaction fluide - substrat et optimisation de la forme des gouttes. Grenoble, Université Joseph Fourier.
- De Gans, B. J., P. C. Duineveld, et al. (2004). "Inkjet Printing of Polymers: State of the Art and Future Developments." Advanced Materials **16**(3): 203-213.
- Deegan, R. D., O. Bakajin, et al. (1997). "Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops." Nature **389**(23): 827-9.
- Deegan, R. D., O. Bakajin, et al. (2000). "Contact line deposits in an evaporating drop." Physical Review E **62**(1): 756 - 765
- Deegan, R. D., O. Bakajin, et al. (2000). "Contact line deposits in an evaporating drop." Physical Review E **62**(1): 756-765.
- Dotan, I., S. Fishman, et al. (2006). "Antibodies against laminaribioside and chitobioside are novel serologic markers in Crohn's disease." Gastroenterology **131**(2): 366-378.
- Dube, D. H. and C. R. Bertozzi (2005). "Glycans in cancer and inflammation--potential for therapeutics and diagnostics." Nature reviews. Drug discovery **4**(6): 477-88.
- Dubois, M. P., C. Gondran, et al. (2005). "Electrochemical detection of Arachis hypogaea (peanut) agglutinin binding to monovalent and clustered lactosyl motifs immobilized on a polypyrrole film." Chem. Commun. **2005**(34): 4318-4320.
- Dugas, V., J. Broutin, et al. (2005). "Droplet evaporation study applied to DNA chip manufacturing." Langmuir **21**(20): 9130-9136.
- Dunn, G. J., S. K. Wilson, et al. (2008). "A mathematical model for the evaporation of a thin sessile liquid droplet: Comparison between experiment and theory." Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **323**: 50-55.
- Erbil, H. Y. and Y. Avci (2002). "Simultaneous Determination of Toluene Diffusion Coefficient in Air from Thin Tube Evaporation and Sessile Drop Evaporation on a Solid Surface." Langmuir **18**(13): 5113-5119.
- Erbil, H. Y. and R. A. Meric (1997). "Evaporation of Sessile Drops on Polymer Surfaces: Ellipsoidal Cap Geometry." J. Phys. Chem. B **101**(35): 6867-6873.
- Fischer, B. J. (2002). "Particle Convection in an Evaporating Colloidal Droplet." Langmuir **18**(1): 60-67.
- Fornasiero, F., M. Ung, et al. (2005). "Glass transition temperatures for soft contact lens materials. Dependence on water content." Polymer **46**(13): 4845-4852.

## Références bibliographiques

- Frassy, J. (2005). Rapport de Master 2 : Etude des effets thermiques dans une goutte, Université Joseph Fourier.
- Freedman, M. S., J. Laks, et al. (2009). "Anti- $\alpha$ -glucose-based glycan IgM antibodies predict relapse activity in multiple sclerosis after the first neurological event." Multiple Sclerosis **15**(4): 422-430.
- Fukai, J., H. Ishizuka, et al. (2006). "Effects of droplets size and solute concentration on drying process of polymer solutions droplets deposited on homogeneous surfaces." International Journal of Heat and Mass Transfer **49**: 3561–3567.
- Fukui, S., T. Feizi, et al. (2002). "Oligosaccharide microarrays for high-throughput detection and specificity assignments of carbohydrate-protein interactions." Nature Biotechnology **20**: 1011-1017.
- Gans, B.-J. d. and U. S. Schubert (2004). "Inkjet Printing of Well-Defined Polymer Dots and Arrays." Langmuir **20**(18): 7789-7793.
- Gaskell, P. H., P. K. Jimack, et al. (2004). "Efficient and accurate time adaptive multigrid simulations of droplet spreading." International Journal for Numerical Methods in Fluids **45**(11): 1161-1186.
- Gennes, P. G. D. (2002). "Solvent evaporation of spin cast films : « crust » effects." The European Physical Journal E **7**: 31-34.
- Gestwicki, J. E., C. W. Cairo, et al. (2002). "Selective Immobilization of Multivalent Ligands for Surface Plasmon Resonance and Fluorescence Microscopy." Analytical Biochemistry **305**(2): 149–155.
- Gorand, Y., L. Pauchard, et al. (2004). "Mechanical instability induced by the desiccation of sessile drops." Langmuir **20**(12): 5138-40.
- Guyon, E., J. P. Hulin, et al. (2001). Hydrodynamique physique, CNRS Éditions.
- György, B., L. Tóthfalusi, et al. (2008). "Natural autoantibodies reactive with glycosaminoglycans in rheumatoid arthritis." Arthritis Research & Therapy **10**(5): R110.
- Halprin, K. M. and A. Ohkawara (1966). "Carbohydrate Metabolism in Psoriasis: An Enzymatic Study1." Journal of investigative dermatology **46**(1): 51-69.
- Hardy, W. (1919). "The spreading of fluids on glass." Philos. Mag **38**: 49.
- Helenius, A. and M. Aeby (2001). "Intracellular functions of N-Linked Glycans." Science **291**(5512): 2364-2369.
- Heslot, F., A. Cazabat, et al. (1989). "Dynamics of wetting of tiny drops: Ellipsometric study of the late stages of spreading." Physical Review Letters **62**(11): 1286-1289.

## Références bibliographiques

- Houseman, B. T. and M. Mrksich (2002). "Carbohydrate arrays for the evaluation of protein binding and enzymatic modification." Chemistry & Biology **9**: 443-454.
- Hu, H. and R. G. Larson (2002). "Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate." J. Phys. Chem. B **106**(6): 1334-1344.
- Hu, H. and R. G. Larson (2002). "Evaporation of a sessile droplet on a substrate." J. Phys. Chem B **106**(6): 1334-1344.
- Iwai, T., T. Kudo, et al. (2005). "Core 3 synthase is down-regulated in colon carcinoma and profoundly suppresses the metastatic potential of carcinoma cells." Proceedings of the National Academy of Sciences **102**(12): 4572-4577.
- Jaroslav Jirousek , F. F. (2009). Méthode des éléments finis.
- Jee, T., H. Lee, et al. (2007). "Effect of microstructures of PVDF on surface adhesive forces." Tribology Letters **26**(2): 125-130.
- Kaneda, M., K. Hyakuta, et al. (2008). "Internal Flow in Polymer Solution Droplets Deposited on a Lyophobic Surface during a Receding Process." Langmuir **24**: 9102-9109.
- Kaneda, M., H. Ishizuka, et al. (2007). "Film formation from polymer solution using inkjet printing method." American Institute of Chemical Engineers **53**(5): 1100-1108.
- Kim, S., G. S. Lim, et al. (2006). "DNA chip replication for a personalized DNA chip." Biomolecular Engineering **23**(2-3): 129-134.
- Köhn, M., R. Wacker, et al. (2003). "Staudinger Ligation: A New Immobilization Strategy for the Preparation of Small-Molecule Arrays." Angewandte Chemi International Edition In English **42**(47): 5830-5834.
- Kondic, L. (2003). "Instabilities in gravity driven flow of thin fluid films." Society for Industrial and Applied Mathematics: 95-115.
- Kulesh, D. A., D. R. Clive, et al. (1987). "Identification of interferon-modulated proliferation-related cDNA sequences." Proc. Nati. Acad. Sci. USA **84**(23): 8453-8457.
- Kuroiwa, T., D. Obara, et al. (2004). "A DNA chip based on in situ synthesis technology utilizing polymer as a masking material." Chem Sens **20**(Supplement B): 884-885.
- Lacasta, A. M., I. M. Sokolov, et al. (1998). "Competitive evaporation in arrays of droplets." Physical Review E **57**(5): 6198-6201.
- Larfage, M. (2004). Modélisation couplée comportement endommagement et critères de rupture dans le domaine de la transition du PVDF. Paris, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Latterini, L., R. Blossey, et al. (1999). "Ring formation in evaporating porphyrin derivative Solutions." Langmuir **15**(10): 3582-3588.

## Références bibliographiques

- Law, C. K. (1982). "Recent advances in droplet vaporization and combustion." Prog. Energy Combust. Sci **8**(3): 171-201.
- Lebedev, N. N. and I. Skalskaya (1965). Problems of mathematical physics, Prentice-Hall.
- Lee, J., T. Park, et al. (1991). "Probe Diffusion in Polymer Solutions by Forced Rayleigh Scattering." Bull. Korean Chem. Soc. **12**(5): 569-574.
- Leidenfrost, J. G. (1756). De aquae communis nonnullis qualitatibus tractatus, [Typis Joan. Sebast. Straube, Acad. typogr.] Impensis Hermanni Ovanni, Univers. bibliopolæ.
- Lenz, P. and R. Lipowsky (1998). "Morphological Transitions of Wetting Layers on Structured Surfaces." Physical Review Letters **80**(9): 1920-1923.
- Li, F. I., P. H. Leo, et al. (2008). "Dendrimer Pattern Formation in Evaporating Drops: Solvent, Size, and Concentration Effects." J. Phys. Chem. C **112**(37): 14266-14273.
- Liedberg, B., C. Nylander, et al. (1983). "Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing." Sensors and Actuators **4**(2): 299-304.
- Lim, J. A., W. H. Lee, et al. (2008). "Self-Organization of Ink-jet-Printed Triisopropylsilylethynyl Pentacene via Evaporation-Induced Flows in a Drying Droplet." Advanced Functional Materials **18**(2): 229-234.
- Lin, D. J., C. L. Chang, et al. (2006). "Preparation and characterization of microporous PVDF/PMMA composite membranes by phase inversion in water/DMSO solutions." European Polymer Journal **42**(10): 2407-2418.
- Lipshutz, R. J., S. P. A. Fodor, et al. (1999). "High density synthetic oligonucleotide arrays." Nature Genetics **21**(1): 20-24.
- Löfås, S. (1995). "Dextran modified self-assembled monolayer surfaces for use in biointeraction analysis with surface plasmon resonance." Pure & Applied Chemical **67**: 829-834.
- Manus, J. (2002). "Le fondaparinux ouvre l'Europe et l'Amerique a Sanofi-Synthelabo." Revue Française des Laboratoires **2002**(340): 13.
- Marchand, G., C. Delattre, et al. (2005). "Electrical detection of DNA hybridization based on enzymatic accumulation confined in nanodroplets." Analytical Chemistry **77**(16): 5189-5195.
- Masoud, H. and J. D. Felske (2009). "Analytical solution for Stokes flow inside an evaporating sessile drop: Spherical and cylindrical cap shapes." Physics of fluids **21**: 042102.
- McHale, G., S. M. Rowan, et al. (1998). "Evaporation and the Wetting of a Low-Energy Solid Surface." Physical Chemistry B **102**(11): 1964-1967.

## Références bibliographiques

- Meric, R. A. and H. Y. Erbil (1998). "Evaporation of Sessile Drops on Solid Surfaces: Pseudospherical Cap Geometry." Langmuir **14**: 1915-1920.
- Microdrop. from [www.microdrop.de](http://www.microdrop.de).
- Mollaret, R., K. Sefiane, et al. (2004). "Experimental and Numerical investigation of evaporation into air of a drop on a heated surface." Chemical Engineering Research and Design **82**: 471-480.
- Mori, Y. and K. Zaitsev (2004). "Particle Deposition in Evaporating Droplets of Polystyrene Latex Suspension on Hydrophilic and Hydrophobic Substrates." Journal of Chemical Engineering of Japan **37**(5): 657-661.
- Mugherli, L., O. N. Burchak, et al. (2009). "In Situ Assembly and Screening of Enzyme Inhibitors with Surface-Tension Microarrays." Angew. Chem. Int. Ed **48**: 1-7.
- Murisic, N. and L. Kondic (2008). "Modeling evaporation of sessile drops with moving contact lines." Physical Review E **78**(6): 65301.
- Noblin, X., A. Buguin, et al. (2004). "Vibrated sessile drops: Transition between pinned and mobile contact line oscillations." The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics **14**(4): 395-404.
- Nultsch, W. and R. Miesch (1998). Botanique générale.
- Okuzono, T., K. Ozawa, et al. (2006). "Simple model of skin formation caused by solvent evaporation in polymer solutions." Physical Review Letters **97**(13): 136103.
- Okuzono, T., K. t. Ozawa, et al. (2006). "Simple Model of Skin Formation Caused by Solvent evaporation in Polymer Solutions." Physical Review Letters **97**: 136103.
- Oron, A., S. H. Davis, et al. (1997). "Long-scale evolution of thin liquid films." Reviews of Modern Physics **69**(3): 931-980.
- Oron, A., S. H. Davis, et al. (1997). "Long-scale evolution of thin liquid films." Review of Modern Physics **69**(3): 931-980.
- Ozawa, K., E. Nishitani, et al. (2005). "Modeling of the Drying Process of Liquid Droplet to Form Thin Film." Japanese Journal of Applied Physics **44**(6A): 4229-4234.
- Ozawa, K. y., E. Nishitani, et al. (2005). "Modeling of the drying process of liquid droplet to form thin film." Japanese Journal of Applied Physics **44**(6A): 4229-4234.
- Palmer, H. J. (1976). "The hydrodynamic stability of rapidly evaporating liquids at reduced pressure." Journal of Fluid Mechanics **75**(03): 487-511.
- Parisse, F. and C. Allain (1997). "Drying of Colloidal Suspension Droplets: Experimental Study and Profile Renormalization." Langmuir **13**: 3598-3602.



## Références bibliographiques

- Park, S. and I. Shin (2002). "Fabrication of carbohydrate chips for studying protein-Carbohydrate Interactions." Angewandte Chemi International Edition In English **41**(17): 3180-3182.
- Pauchard, L. and C. Allain (2003). "Mechanical instability induced by complex liquid desiccation." C. R. Physique **4**(2): 231-239.
- Pauchard, L. and C. Allain (2003). "Stable and unstable surface evolution during the drying of a polymer solution drop." Physical Review E **68**(5): 52801.
- Petitou, M. and C. A. A. van Boeckel (2004). "A synthetic antithrombin III binding pentasaccharide is now a drug! What comes next." Angewandte Chemie International Edition **43**(24): 3118-3133.
- Petsi, A. J. and V. N. Burganos (2006). "Evaporation-induced flow in an inviscid liquid line at any contact angle." Physical Review E **73**(4): 41201.
- Picknett, R. G. and R. Bexon (1977). "The evaporation of sessile or pendant drops in still air." Journal of Colloid and Interface Science **61**(2): 336-350.
- Picknett, R. G. and R. Bexon (1977). "The evaporation of sessile or pendant drops in still air." J. Colloid Interface Sci **61**(2): 336-350.
- Plante, O. J., E. R. Palmacci, et al. (2001). Automated solid-phase synthesis of oligosaccharides. **291**: 1523-1527.
- Rowan, S. M., G. McHale, et al. (1997). "Evaporation of Microdroplets of Three Alcohols." The Journal of Physical Chemistry B **101**(8): 1265-1267.
- Rowan, S. M., M. I. Newton, et al. (1995). "Evaporation of Microdroplets and the Wetting of Solid Surfaces." J. Phys. Chem. **99**(35): 13268-13271.
- Ruiz, O. E. and Black (2002). "Evaporation of water droplets placed on a heated horizontal surface." Journal of Heat Transfer **124**(5): 854-864.
- Sakanyan, V. and M. C. Arnaud (2007). "Protein arrays and perspectives of medical applications." ITBM-RBM **28**: 187-193.
- Schäfle, C., C. Bechinger, et al. (1999). "Cooperative Evaporation in Ordered Arrays of Volatile Droplets." Physical Review Letters **83**(25): 5302-5305.
- Schena, M., D. Shalon, et al. (1995). "Quantitative monitoring of gene expression patterns with a complementary DNA microarray." Science **270**(5235): 467.
- Schönfeld, F., K. H. Graf, et al. (2008). "Evaporation dynamics of sessile liquid drops in still air with constant contact radius." International Journal of Heat and mass Transfer **51**: 3696-3699.
- Schwartz, L. W. (1998). "Hysteretic effects in droplet motions on heterogeneous substrates: direct numerical simulation." Langmuir **14**(12): 3440-3453.

## Références bibliographiques

- Schwartz, L. W. and R. R. Eley (1998). "Simulation of droplet motion on low-energy and heterogeneous surfaces." Journal of colloid and interface science **202**(1): 173-188.
- Schwartz, L. W., R. V. Roy, et al. (2001). "Dewetting patterns in a drying liquid film." Journal of Colloid and Interface Science **234**(2): 363-374.
- Sefiane, K. and J. Cameron (2006). "Modelling of heat and fluid flow during the evaporation of volatile drops on hot substrates." Progress in Computational Fluid Dynamics **6**(6): 363-370.
- Shimoda, T., K. Morii, et al. (2003). "Inkjet Printing of Light-Emitting Polymer Displays." MRS Journal **28**(11): 821-827.
- Shin, I., S. Park, et al. (2005). "Carbohydrate microarrays: an advanced technology for functional studies of glycans." Chemistry - A European Journal **11**(10): 2894-2911.
- Siliflow. from <http://www.siliflow.com/>.
- Starov, V., V. Kalinin, et al. (1994). "Spreading of liquid drops over dry surfaces." Advances in colloid and interface science **50**: 187-221.
- Tan, S., X. Zhang, et al. (2007). "Simulation of Sessile Water-Droplet Evaporation on Superhydrophobic Polymer Surfaces." Chinese Journal of Chemical Physics **20**(2): 140.
- Tanner, L. H. (1979). "The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces." J. Phys. D: Appl. Phys. **12**(9): 1473-1484.
- Tarasevich, Y. Y. (2005). "Simple analytical model of capillary flow in an evaporating sessile drop." Physical Review E **71**(2): 27301.
- Thomas, D. K. and T. A. J. Thomas (1960). "Viscosity-concentration relationships in solutions of high polymers." Journal of Applied Polymer Science **3**(8).
- Tirtaatmadja, V. and T. Sridhar (1993). "A filament stretching device for measurement of extensional viscosity." Journal of Rheology **37**: 1081.
- Tobolsky, A. V. and E. Catsiff (1956). "Elastoviscous properties of polyisobutylene (and other amorphous polymers) from stress-relaxation studies. IX. A summary of results." Journal of polymer science **19**(91).
- Tolédano, P., B. Mettout, et al. (2005). "Theory of the Cooperative Evaporation of Volatile Droplets." Physical Review Letters **95**(20): 205701.
- Vadillo, D. (2007). Caractérisation des phénomènes hydrodynamiques lors de l'impact de gouttes sur différents types de substrats. Grenoble, Université Joseph Fourier.
- Vadillo, D. (2007). Caractérisation des phénomènes hydrodynamiques lors de l'impact de gouttes sur substrats divers, Université Joseph Fourier.

## Références bibliographiques

- Vadillo, D. (2007). Caractérisation des phénomènes hydrodynamiques lors de l'impact de gouttes sur différents types de substrats. Grenoble, Université Joseph Fourier.
- Vadillo, D. (2007). Thèse de doctorat: Caractérisation des phénomènes hydrodynamiques lors de l'impact de gouttes sur différents types de substrats. Grenoble, Université Joseph Fourier.
- Wang, C. C., J. C. Lee, et al. (2007). Regioselective one-pot protection of carbohydrates. **446**: 896-899.
- Wang, D., S. Liu, et al. (2002). "Carbohydrate microarrays for the recognition of cross-reactive molecular markers of microbes and host cells." Nature Biotechnology **20**(3): 275-281.
- Weh, L. (2001). "Hyperbolic Spirals as Surface Structures in thin layers." Journal of Colloid and Interface Science **235**(2): 210-217.
- Werz, D. B., R. Ranzinger, et al. (2007). "Exploring the structural diversity of mammalian carbohydrates ("glycospace") by statistical databank analysis." ACS Chemical Biology **2**(10): 685.
- Widjaja, E. and M. T. Harris (2008). "Numerical study of vapor phase-diffusion driven sessile drop evaporation." Computers and Chemical Engineering **32**(2169-2178).
- Widjaja, E. and M. T. Harris (2008). "Numerical study of vapor phase-diffusion driven sessile drop evaporation." Computers and Chemical Engineering **32**: 2169-2178.
- Widjaja, E. and M. T. Harris (2008). "Particle deposition study during sessile drop evaporation." American Institute of Chemical Engineers **54**(9): 2250-2260.
- Willats, W. G., S. E. Rasmussen, et al. (2002). "Sugar-coated microarrays: a novel slide surface for the high-throughput analysis of glycans." Proteomics **2**(12): 1666-71.
- Xu, H., D. Shirvanyants, et al. (2004). "Molecular motion in a spreading precursor film." Physical Review Letters **93**(20): 206103.
- Yamasaki, S., Y. Hara, et al. (2007). On chip synthesis approach for biochips from Gemkey DNA chip to future glyco chip. Transducers & Eurosensors 07. Lyon, France.
- Zhang, Y., S. Yang, et al. (2008). "Shape Changes during the Drying of Droplets of Suspensions." Langmuir **24**(8): 3752-3758.
- Zhuang, H., P. Lu, et al. (2008). "Study of the Evaporation of Colloidal Suspension Droplets with the Quartz Crystal Microbalance." Langmuir **24**: 8373-8378.